Octobre 1958

JOURNAL
DE
CHIMIE PHYSIQUE
ET DE
PHYSICO-CHIMIE BIOLOGIQUE

FONDÉ PAR Philippe A. GUYE

Tome 55 — N° 10

PÉRIODIQUE PUBLIÉ PAR LA SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE
avec le concours du Centre National de la Recherche Scientifique

Administration : 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e.

SOMMAIRE

COMPOSITION DU BUREAU ET DU CONSEIL

DE LA

SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE

POUR L'ANNÉE 1958-1959

Présidents d'Honneur : MM. E. Bauer, E. Briner, M. de Broglie, J. Duclaux, J. Timmermans.

Membres d'Honneur : MM. J. Hadamard, L. Pauling, Sir E. Rideal, MM. A. Szent-Györgyi, A. Terenin.

Président	MM. G. Champetier
Vice-Président	R. Latarjet
Secrétaire Général.....	G. Emschwiller
Trésorier	M. Chatelet
Secrétaire-Adjoint	A. Saint Maxen

MEMBRES DU CONSEIL

Mlle M. Quintin	MM. L. D'Or	MM. E. Calvet
MM. M. Haïssinsky	M. Letort	P. Grabar
A. Pacault	M. Magat	B. Imelik
R. Paris	R. Prudhomme	A. Landucci
B. Pullman	J. Tonnelat	J.J. Trillat

ANCIENS PRÉSIDENTS

MM. M. de Broglie, J. Duclaux, E. Darmois, R. Dubrisay, R. Wurmser, E. Bauer, M. Delépine, E. Fauré-Fremiet, J. Tréfouel, M. Abribat, A. Dognon, P. Laffitte, R. Lucas,

---

ANCIENS PRÉSIDENTS DÉCÉDÉS

MM. J. Perrin, G. Urbain, P. Langevin, A. Haller, A. Cotton, V. Henri, G. Darzens, H. Mouton, L. Lapicque, C. Moureu. A. Job, A. Mayer, H. Copaux, C. Mauguin, F. Joliot, P. Jolibois, P. Job, R. Audubert.

TABLES DE CONSTANTES

UNION INTERNATIONALE DE CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE

TABLES DE CONSTANTES SÉLECTIONNÉES

Vient de Paraître:

8. **POTENTIELS D'OXYDO-RÉDUCTION,** par G. CHARLOT, 40 pages, relié .... 1 800 fr.
9. **POUVOIR ROTATOIRE NATUREL. II. TRITERPÈNES,** par J.-P. MATHIEU et G. OURISSON, préface de L. RUZICKA, 300 pages, relié .... 7 800 fr.

Déjà parus dans la même collection :

1. **LONGUEURS D'ONDE D'ÉMISSIONS X ET DES DISCONTINUITÉS D'ABSORPTION X,** par Y. CAUCHOIS et H. HULUBEI, 1947. — Hors-texte : 4 planches dépliantes comportant 7 tableaux à double entrée « Éléments-Longueurs d'onde » .... 1 500 fr.
2. **PHYSIQUE NUCLÉAIRE,** établi par R. GRÉGOIRE, sous la direction de F. JOLIOT et J. CURIE, 1948. — Hors-texte : Tableau des noyaux stables et radioactifs, en 5 couleurs; 13 courbes « Parcours-Énergie », « Coefficients d'absorption massique-Énergie » .... 2 000 fr.
3. **POUVOIR ROTATOIRE MAGNÉTIQUE (EFFET FARADAY),** par R. de MALLEMANN. — **EFFET MAGNÉTO-OPTIQUE DE KEER,** par F. SUHNER, 1951 .... 1 500 fr.
4. **DONNÉES SPECTROSCOPIQUES CONCERNANT LES MOLÉCULES DIATOMIQUES,** par R.-F. BARROW, A.-D. CAUNT, A.-R. DOWNIE, R. HERMAN, E. HULDT, A. Mc KELLAR, E. MIESCHER, B. ROSEN et K. WIELAND. Rédaction générale : B. ROSEN, 1951 .... 4 800 fr.
5. **ATLAS DES LONGUEURS D'ONDES CARACTÉRISTIQUES DES BANDES D'ÉMISSION ET D'ABSORPTION DES MOLÉCULES DIATOMIQUES** (suite du N° 4 des Constantes Sélectionnées), par R.-F. BARROW, A.-D. CAUNT, A.-R.DOWNIE, R. HERMAN, E. HULDT, A. Mc KELLAR, E. MIESCHER, B. ROSEN et K. WIELAND, Rédaction générale : B. ROSEN, 1952 .... 5 600 fr.
6. **POUVOIR ROTATOIRE NATUREL. I. STÉROIDES,** par J.-P. MATHIEU et A. PETIT, préface de D.-H.-R. BARTON, 1956 .... 12 000 fr.
   relié 12 900 fr.
7. **DIAMAGNÉTISME ET PARAMAGNÉTISME,** par G. FOEX. — **RELAXATION PARAMAGNÉTIQUE,** par C.-J. GORTER et L.-J. SMITS, 1957 .... 8 800 fr.
   relié 9 700 fr.

Tirages à part :

TABLEAU DES NOYAUX STABLES ET RADIOACTIFS .... 200 fr.
COURBES « Parcours-Énergie », Coefficient d'absorption massique - Énergie » .... 240 fr.

S'adresser: 18, rue Pierre-Curie, **PARIS (V^e)**

NEUVIÈME RÉUNION
DE LA
SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE

La Société de Chimie Physique consacrera sa 9e réunion annuelle à une discussion sur le sujet suivant :

LES RADICAUX "GELÉS"

Elle aura lieu à Paris du 26 au 29 mai 1959.

Les titres et résumés des communications présentées devront être envoyés avant le **15 décembre 1958** et les mémoires remis avant le **15 février 1959,** conformément à des instructions qui seront précisées en temps utile.

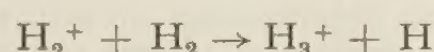
La correspondance doit être adressée au Secrétaire Général, École Supérieure de Physique et de Chimie, 10, rue Vauquelin, Paris (Ve).

COMPTES RENDUS DES SEANCES DE LA SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE

Séance du 12 *Mars* 1958.

R. Botter, S. Chatel, P. Lohez G. Nief. **Analyse isotopique de l'eau par spectrométrie.**

La méthode la plus précise pour faire l'analyse isotopique de l'eau au voisinage de la composition naturelle consiste à utiliser un spectromètre de masse alimenté avec le gaz hydrogène. Aux faibles concentrations en deutérium, le gaz hydrogène ne comprend pratiquement que deux espèces de molécules : les molécules H_2 et HD. Les molécules D_2 sont en nombre négligeable. Dans la source d'ions, les molécules H_2 sont ionisées en formant les ions H_2^+ de rapport $\frac{m}{e} = 2$, les molécules HD donnent les ions HD^+ de rapport $\frac{m}{e} = 3$. En outre, une réaction secondaire se produit entre les ions H_2^+ et les molécules H_2 qui produit des ions H_3^+.



$$H_2^+ + H_2 \rightarrow H_3^+ + H$$

Ces ions, de rapport $\frac{m}{e} = 3$, vont s'ajouter aux ions HD. Le nombre de ces ions parasites H_3^+ étant sensiblement proportionnel au carré de la pression gazeuse dans la source, on peut tourner la difficulté, soit en faisant la mesure du rapport $\frac{I_3}{I_2}$ à diverses pressions et en extrapolant pour la valeur $p = 0$, soit en opérant à une pression bien définie. Pour effectuer l'analyse isotopique de l'eau, il faut donc posséder d'une part une méthode pour réduire l'eau en hydrogène, d'autre part un spectromètre de masse capable de mesurer le rapport des courants d'ions de masse 3 et 2 avec une précision et une sensibilité suffisantes.

a) *Réduction de l'eau.*

On réduit la vapeur d'eau par un métal. La principale difficulté provient de ce que la constante d'équilibre de la réaction $DHO + H_2 \rightleftarrows H_2O + HD$ est très différente de 1. Pour que le gaz hydrogène ait la même composition isotopique que l'eau, à 1 ‰ près, il est donc indispensable que la réduction soit faite avec un rendement supérieur à 99,9 %.

Le magnésium, le zinc et l'uranium ont été proposés pour faire cette réaction. Les deux premiers sont délicats à utiliser par suite de leur tension de vapeur notable à la température à laquelle s'effectue la réduction. Avec l'uranium, en opérant à une température de 500 °C, la réaction est rapide. A cette température, l'hydrure ne se forme pas, mais la solubilité de l'hydrogène dans le métal n'est pas négligeable, de l'ordre de 1 cm³ de gaz par cm³ de métal. On a donc intérêt à limiter au maximum la quantité de métal et à opérer à très faible pression. Enfin, pour accélérer la diffusion de l'hydrogène hors du métal, on a intérêt à utiliser le métal en feuilles minces. Le four est un tube de silice de 3 mm de diamètre. Il contient 1 g d'uranium en languettes de 0,15 mm d'épaisseur. La pression à laquelle se fait la réduction est de l'ordre de 0,001 mm de mercure. En accouplant directement le four à réduction à la source du spectromètre de masse, on réalise les meilleures conditions pour faire la réduction.

Comme on ne réduit que la quantité d'eau strictement nécessaire à une analyse, environ 0,01 cm³, la quantité de métal peut être faible ; 1 g suffit pour plusieurs milliers d'analyses. Enfin, la pression de travail dans la source étant de l'ordre de 10^{-6} mm de mercure, on peut faire débiter le four directement dans la source sans être obligé de recomprimer le gaz, ce qui évite une cause d'erreur.

b) *Spectromètre de masse.*

Le spectromètre de masse que nous avons construit pour faire cette analyse est de conception classique. Le pompage a été étudié pour limiter la discrimination entre les molécules H_2 et HD, les pompes à diffusion ayant tendance à être moins efficaces pour les molécules légères.

La source d'ions a été conçue de façon à éviter la formation d'ions H_3^+. Ceci a été obtenu d'une part en augmentant la luminosité, ce qui permet de réduire la pression, donc l'importance relative des ions H_3^+, d'autre part par l'application d'un champ électrique important dans la source, ce qui a pour effet de communiquer rapidement de l'énergie cinétique aux ions H_2^+ et de réduire la probabilité de formation des ions H_3^+.

c) *Résultats.*

La reproductibilité des analyses avec cet appareillage est de 0,2 ppm pour les teneurs inférieures ou égales à la teneur naturelle (environ 150 ppm). Pour les teneurs plus élevées, elle est de l'ordre de 0,1 %. La durée d'une analyse est d'environ un quart d'heure.

Par comparaison, l'ancienne méthode qui consistait à faire séparément les parties chimique et physique de l'opération donnait une reproductibilité de 2 ppm et un temps d'analyse d'une heure.

Avec cette précision, on s'aperçoit que la teneur en deutérium des eaux naturelles est essentiellement variable. L'eau qui coule du robinet présente des variations d'un jour à l'autre de l'ordre de 1 ppm. L'eau de surface de la Méditerranée est plus riche en D_2 que l'eau de la Seine, elle-même plus riche que celle du Gave de Pau, la variation relative entre la Méditerranée et le Gave de Pau étant de l'ordre de 15 %. L'évaporation enrichit l'eau. Par exemple, en été, l'eau retenue par le barrage de l'Argens contient 1 ppm de plus que l'eau d'alimentation de ce barrage.

Les variations, suivant le lieu, de la teneur en deutérium de l'eau, qui sont de l'ordre de 15 % doivent entrer en ligne de compte dans le choix d'un lieu d'implantation d'une usine de production d'eau lourde.

Séance du 26 *mars* 1958.

Alfonso M. LIQUORI. — **Configurations hélicoïdales des polymères linéaires synthétiques.**

Un examen des structures des polymères cristallins organiques et inorganiques ayant une constitution chimique relativement simple, établie à l'aide de la diffraction aux rayons X, permet de spécifier les facteurs principaux qui contrôlent la configuration la plus stable et ordonnée d'un haut polymère linéaire.

Dans le cas le plus simple d'un polymère comprenant une « backbone chain » d'atomes identiques — si on suppose que les angles et les longueurs soient fixés — on déduit par exemple très facilement que la configuration moléculaire la plus stable doit être hélicoïdale.

De simples considérations géométriques permettent, par exemple, d'expliquer la configuration transplanaire établie à l'aide de la diffraction aux rayons X du polyéthylène, laquelle peut être considérée comme une hélice avec deux atomes par tour, tout en admettant, pour l'énergie potentielle de la rotation empêchée, une forme similaire à celle typique de la molécule d'éthane bisubstitué avec minimum le plus bas pour $\varphi = 180°$.

Au contraire, la configuration hélicoïdale trouvée pour le polytétrafluoroéthylène est caractérisée par 13 atomes de carbone sur 6 tours, et on en déduit facilement une valeur de $\varphi \simeq 160°$ pour la position du minimum de l'énergie potentielle. Ce déplacement du minimum peut être attribué à l'effet des répulsions entre les atomes de fluor liés et les atomes de carbone non directement adjacents. La contribution de ce terme à l'énergie potentielle totale peut être négligée seulement dans le polyéthylène en considération du petit rayon de Van der WAALS des atomes d'hydrogène. Dans le domaine de la chimie inorganique, les soufre, sélénium et tellure polymères représentent des exemples intéressants de chaînes constituées d'atomes identiques, auxquels peuvent être appliquées des considérations analogues à celles vues pour le polyéthylène et le tétrafluoroéthylène. Les chaînes du soufre polymère ont une configuration hélicoïdale avec 3.33 atomes par tour, tandis que celles du sélénium et du tellure ont une configuration hélicoïdale avec 3 atomes par tour. Uniquement pour ces deux derniers, l'axe de l'hélice est un axe de symétrie cristallographique.

Ces différences structurelles importantes sont dues au déplacement du minimum de l'énergie potentielle en relation avec l'angle de rotation autour des liaisons ($\varphi_{min} \simeq 82°$ pour le soufre et 98° pour le sélénium et le tellure).

Les interactions entre les électrons externes de ces éléments sont très probablement responsables de la configuration des chaînes. En effet, si l'on admet, comme pour l'oxygène, une hybridation du type sp_3 avec la participation des électrons libres, il en résulte une configuration approximativement tétraédrique des quatre orbitales libres, parmi lesquelles deux sont occupées par des paires d'électrons libres.

La répulsion entre les orbitales donne donc naissance à une situation semblable à celle d'un polymère ayant des substituants volumineux et une chaîne d'atomes identiques à une configuration tétraédrique des liaisons. La variation du minimum de l'énergie potentielle, en passant du soufre au sélénium et au tellure, étant parallèle à une variation de l'angle de liaison pourrait être expliquée par un changement progressif du degré d'hybridation, en accord avec les prévisions théoriques.

La structure du soufre polymère présente des aspects particulièrement intéressants. L'examen de la distribution des intensités dans le cliché de diffraction aux rayons X par la méthode de la transformée de FOURIER, conduit à admettre l'existence d'une superstructure qui peut être considérée comme une déformation d'un « close packing » des hélices ayant trois atomes par tour. La structure déformée peut être obtenue à partir de la structure idéale en faisant décrire par les axes de chaque hélice une hélice majeure qui fait un tour entier pendant que l'hélice mineure fait un grand nombre de tours. Il est probable que ce type de superstructure est un phénomène assez général ayant lieu aussi entre les polymères synthétiques, comme par exemple dans le cas du polyisobuthylène.

La découverte par Natta et collaborateurs des polymères vinyliques, ayant une constitution chimique très régulière, a permis d'étudier de nouveaux types de configuration hélicoïdale, comme par exemple celles du polystyrène et du polypropylène isotactique. Comme pour le sélénium et le tellure, cette hélice contient trois monomères par tour et l'axe hélicoïdal est donc un axe de symétrie cristallographique. Il a été démontré, dans de récents et intéressants travaux de NATTA et Coll., que cette nouvelle classe représente l'exemple le plus significatif de la grande portée des relations entre structure moléculaire et propriétés physiques dans le domaine des hauts polymères linéaires.

Séance du 23 *avril* 1958.

Sidney LEACH. — **Méthode des radicaux piégés. Spectres d'absorption et photolyse de quelques molécules à 20° K.**

La méthode des radicaux piégés a été développée par PIMENTEL et ses collaborateurs [1] pour l'étude, par spectroscopie infra-rouge, de radicaux libres produits par la décomposition photochimique d'un corps R figé dans un milieu rigide M à basse température. La durée de vie des radicaux est suffisamment prolongée dans ces conditions d'expérience pour que leur observation spectroscopique soit facilitée.

Dans un travail fait à Berkeley en collaboration avec l'équipe PIMENTEL, une cellule en acier de grande efficacité thermique a été mise au point pour l'étude par spectroscopie U.V. et infra-rouge de molécules et de radicaux libres piégés à 77 °K, 20 °K ou 4 °K. Le mélange M + R est introduit dans l'appareil et condensé sur une fenêtre interne. Deux fenêtres sur l'extérieur de la cellule permettent de faire des observations spectroscopiques et d'irradier l'échantillon avec une lampe à mercure à moyenne pression. Les observations spectroscopiques ont été faites principalement au moyen d'un spectrophotomètre CARY M. 14 pour le domaine spectral 1.850 Å — 2,6 μ et d'un spectromètre infra-rouge PERKIN-ELMER P.E. 21. Ces appareils spectroscopiques ont été modifiés pour pouvoir faire les observations et pour effectuer l'irradiation *in situ*.

Une étude a été faite sur les propriétés thermiques, mécaniques et optiques de divers matériaux pouvant servir de fenêtres optiques pour la cellule (NaCl, KBr, CsBr, BaF_2 saphir, LiF, CaF_2, Quartz). Des études systématiques ont été faites sur les propriétés suivantes des corps utilisés comme milieu M (Argon, Xénon, Azote, Oxygène, Isopentane, mélanges d'Argon et de Xénon) :

a) Transparence à l'U.V. et à l'I.R.;

b) Diffusion de la lumière U.V. et I.R.;

c) Rigidité;

d) Réactivité;

e) Influence de la vitesse de condensation sur les propriétés *a*) à *d*).

Spectres électroniques.

Les spectres électroniques du benzène, du styrolène, du cyclo-octatétraène, de l'acide azothydrique et du diazométhane ont été étudiés à 20 °K en milieu rigide (azote ou argon). Les rapports molaires M/R variaient entre 300 et 2 000.

Le spectre électronique du *benzène* comporte des bandes dues à la transition ${}^1B_{2u} - {}^1A_{1g}$ mais déplacées de 70 cm^{-1} vers le violet par rapport au spectre à l'état gazeux. Elles sont dédoublées, avec une séparation des doublets de 77 cm^{-1}, au lieu d'être simples comme dans le cas de l'absorption en phase fluide. Ce phénomène de dédoublement est trouvé pour la première fois; il n'est pas identique aux observations de Kronenberger sur le benzène cristallin à 20 °K; il est probablement dû à une perturbation du milieu qui enlève la dégénérescence de la vibration 521 cm^{-1} de symétrie e^{+}_{g} du benzène. Quand l'échantillon est réchauffé à 40 °K, une diffusion du benzène a lieu, la structure fine disparaît et on n'observe que quelques bandes diffuses déplacées de 70 cm^{-1} vers le rouge; le spectre d'absorption ressemble alors à celui du benzène à l'état liquide. Ces changements sont dus à la formation d'aggrégats de molécules du benzène.

Dans le cas du *styrolène* trois régions d'absorption sont observées à 20 °K (2 900 à 2600 Å, 2 600 à 2 200 Å, en dessous de 2 200 Å). C'est la première fois qu'on observe une structure de vibration pour les 2e et 3e régions. Ces observations permettent de fixer l'énergie des 3 niveaux électroniques excités avec grande précision. Comme dans le cas du benzène, des changements remarquables dans le spectre d'absorption sont observés lors du réchauffement à 40 °K. Ces changements sont interprétés par la formation d'aggrégats de styrolène.

Le spectre d'absorption du *cyclo-octatétraène* à 20 °K consiste en un spectre continu qui débute vers 3 000 Å et qui augmente en intensité en dessous de 2 200 Å. Pour expliquer nos résultats à 20 °K nous avons fait l'hypothèse qu'il y a chevauchement de plusieurs transitions électroniques dans la région 3 000 Å à 2 400 Å et qu'il y a un changement possible de symétrie de la molécule aux états excités ($D_{2d} \rightarrow D_4$).

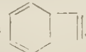
Nous avons observé pour la première fois une bande d'absorption dans le spectre de l'*acide azothydrique* qui s'étend de 2 450 Å à 2 515 Å. La découverte de cette bande permet de comprendre les résultats des expériences photochimiques d'autres auteurs.

Notre spectre d'absorption du *diazométhane*, bande large et diffuse (4 900 Å à 2 900 Å), confirme les résultats obtenus à l'état gazeux par Brinton et Volman (2). Nous n'avons pas trouvé les bandes observées par Kirkoride et Norrish (3) entre 4 710 et 4 250 Å.

Expériences de photolyse.

L'irradiation du *benzène* à 20 °K a donné lieu à l'apparition de 2 séries nouvelles de bandes; une première série de 4 bandes de très faible intensité entre 3 220 Å et 2 740 Å et une 2e série de 9 bandes plus intenses entre 2 575 Å et 2 250 Å. Ces bandes disparaissent après réchauffement à 45 °K. Les bandes nouvelles sont interprétées comme étant dues au biradical formé par rupture d'une liaison carbone-carbone du noyau benzénique (5).

Aucune décomposition du *styrolène* n'a été trouvée en irradiant ce composé à 20 °K. Ceci peut-être expliqué par le rôle de « protecteur interne » joué par le groupement vinylique.

Le *cyclo-octatétraène* se décompose sous l'effet de l'irradiation pour former le benzène, l'acétylène et le styrolène. D'autre part, des bandes nouvelles sont observées dans l'U.V. entre 3 008 Å et 2 450 Å qui sont attribuées soit au biradical formé par ouverture du cycle, soit à une espèce intermédiaire bicyclique .

Dans le cas de l'irradiation de l'*acide azothydrique* nous avons observé une bande dans la région 2 360 Å, attribuée au radical NH, mais aucune bande qui pourrait être attribuée au radical NH_2. Rappelons que le spectre d'explosion de ce composé (4) à l'état gazeux avait montré la présence de ces deux radicaux libres.

Des observations faites par D. Milligan (6) dans l'infrarouge ont montré l'existence de radicaux CH_2 lors de l'irradiation du *diazométhane*. Nous avons cherché, sans succès, à obtenir le spectre électronique de ce radical. Celui-ci serait soit de trop faible intensité pour être décelé dans la région 1 850 Å — 2,6 µ, soit situé dans l'U.V. lointain hors des limites de nos observations. Des phénomènes de chimiluminescence ont été observés lors du réchauffement à 45 °K du diazométhane irradié. Ils seraient dus à la recombinaison de deux radicaux CH_2 pour former l'éthylène ou par la réaction de CH_2 avec d'autres molécules présentes dans l'échantillon.

BIBLIOGRAPHIE

(1) *a*) E. Whittle, D. A. Dows et G. C. Pimentel. — *J. Chem. Phys.*, 1954, **22**, 1943.
b) E. D. Becker, C. C. Pimentel et M. Van Thiel. — *J. Chem. Phys.*, 1957, **26**, 145.
(2) Brinton et Volman. — *J. Chem. Phys.*, 1951, **19**, 1394.
(3) Kirkbride et Norrish. — *J. Chem. Soc.*, 1933, p, 119.
(4) S. Leach et G. Pannetier. — *J. de physique*, 1954, **15**, 413.
(5) S. Leach et E. Migirdicyan. — *J. Chim. Phys.*, 1957, **54**, 643.
(6) D. Milligan. — *Thèse.* Université de Californie, 1957.

Séance du 14 *mai* 1958.

Jean Uebersfeld. — **Résonance nucléaire dans les liquides et les gaz adsorbés sur un charbon.**

I. — Introduction.

L'idée d'étudier la résonance nucléaire dans les liquides et les gaz adsorbés sur le charbon nous est venue à la suite de nos expériences antérieures sur le charbon : dans ces expériences nous avions montré que les charbons, c'est-à-dire les substances organiques pyrolysées à une température comprise entre 300° et 900° C ou les substances naturelles telles que les houilles, possédaient une importante concentration en centres paramagnétiques et que, d'autre part, ces centres paramagnétiques se trouvaient localisés principalement à la surface du charbon. En adsorbant un liquide ou un gaz sur le charbon on devait provoquer une interaction entre les centres paramagnétiques du charbon et les moments magnétiques des noyaux des liquides ou gaz adsorbés. Nous pensions dans ces conditions pouvoir observer un effet Overhauser sur la résonance nucléaire des protons dans un fluide hydrogéné adsorbé, c'est-à-dire un renforcement de la résonance nucléaire quand la résonance électronique est saturée. Nous avons effectivement obtenu un renforcement considérable de la résonance; cependant, ce renforcement n'est pas dû à l'effet Overhauser, mais à un nouvel effet que nous allons décrire.

II. — EXPÉRIENCE.

Les liquides absorbés étaient le benzène ou le toluène; les gaz, l'ammoniac ou l'hydrogène sulfuré. Le signal de résonance nucléaire des protons du fluide adsorbé est augmenté *sans inversion* de population lorsqu'on applique à l'échantillon de matière un champ magnétique alternatif intense de fréquence $\nu_e - \nu_n$ où ν_e et ν_n sont respectivement les fréquences de résonance magnétique des spins électroniques du charbon et des spins des protons du fluide adsorbé.

Au contraire le signal de résonance nucléaire est augmenté *avec inversion* de population (émission stimulée) si la fréquence du champ alternatif est $\nu_e + \nu_n$. Cet effet est caractéristique de l'effet dans les solides, c'est-à-dire ne nécessite pas une modulation de l'interaction spin électronique à l'aide du mouvement, alors que l'effet OVERHAUSER exige pour se produire un mouvement relatif des spins électroniques et nucléaires.

III. — CONSÉQUENCES.

Les conséquences de cette expérience sont multiples.

1° Elle ouvre une perspective nouvelle pour l'étude des phénomènes d'adsorption sur le charbon; en particulier nos expériences préliminaires semblent montrer que, dans les cas étudiés, le fluide adsorbé se comporte dans une certaine mesure comme un solide.

2° Du point de vue de l'étude de la résonance nucléaire elle permet d'augmenter l'intensité des signaux de résonance. Nous avons obtenu un coefficient d'amplification de l'ordre de 20 (avec un champ alternatif peu intense) mais le facteur théorique pour les protons est 660 et il est encore plus élevé pour les noyaux de moment magnétique plus faible, puisqu'en fait tout se passe pour l'intensité de la raie comme si on remplaçait le rapport gyromagnétique du noyau considéré par celui de l'électron. L'étude du carbone 13 dans les charbons peut en particulier être menée à bien à l'aide de cette méthode.

Michel SMIALOWSKI. — **Coefficient de diffusion de l'hydrogène dans le nickel et tensions internes créées dans les cathodes en nickel par l'introduction d'hydrogène.**

Jusqu'à présent, la valeur du coefficient de diffusion de l'hydrogène dans le nickel n'avait été déterminée qu'aux températures élevées. La concordance entre les données de quelques auteurs n'est pas tout à fait satisfaisante. L'extrapolation de ces données à la température ordinaire donne une moyenne de $D_{20} = 8{,}9.10^{-10}$ cm²/sec.

Par observation à la température ordinaire et à la pression atmosphérique de la vitesse de désorption de l'hydrogène de fils de diamètres divers sursaturés électrolytiquement on obtient deux valeurs différentes de D, qui ne correspondent pas au vrai coefficient de diffusion de l'hydrogène dans le nickel; les valeurs D_1, calculées à partir du domaine de temps courts, sont comprises entre 10^{-8} et 10^{-6} cm²/sec. Les valeurs D_{11} obtenues pour les temps longs de désorption se situent entre 10^{-9} et 10^{-7}. Les valeurs plus élevées de D_1 et D_{11} correspondent aux fils de diamètres plus grands. Par extrapolation des valeurs D_{11} obtenues sur des fils de diamètres divers pour le diamètre zéro, on obtient une valeur de

$$D_{20} = /6 \pm 1/ . 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{sec.},$$

qui semble correspondre au vrai coefficient de diffusion.

On a constaté qu'une lame de nickel, polarisée cathodiquement d'un côté seulement dans un bain acide contenant de l'arsenic ou un autre poison catalytique, subit des déformations élastiques. Après un temps suffisamment long de polarisation, la déformation de la lame commence à décroître. La diminution de la déviation commence probablement lorsque l'hydrogène, après avoir rempli les première moitié de la lame, commence à diffuser dans la seconde moitié, ce qui provoque une diminution de la courbure de la lame.

En utilisant la formule $\overline{\Delta x^2} = 4\,D.t$, où t est le temps qui a causé la déviation maximum de la lame pour une densité de courant donnée, et $x = \frac{d}{2}\left(d, \text{ épaisseur de la lame}\right)$, on peut calculer approximativement la valeur D. Il s'est avéré que cette valeur dépend dans certaines limites de la densité de courant. Elle augmente jusqu'à une densité de 0,05 A/cm² environ, atteignant une moyenne de

$$D_{20} = /8{,}5 \pm 0{,}3/ . 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{sec.}$$

La connaissance du coefficient de diffusion de l'hydrogène dans le nickel, ainsi que le fait que les déformations de la cathode en nickel ne dépassent pas la limite élastique, rend possible le calcul des tensions créées dans le métal par l'introduction de l'hydrogène. Voici la formule utilisée pour ces calculs :

$$P = \frac{1}{3} E \frac{d^2z}{x . l^2}\left(1 + \frac{E_c}{E}\,\frac{x}{d}\right)$$

où P est la tension moyenne dans la couche du métal chargée d'hydrogène, E le module d'élasticité du nickel, d l'épaisseur de la lame de nickel, z la déviation du bout libre de la lame à un moment donné t, l la profondeur d'immersion de la lame dans l'électrolyte, x l'épaisseur de la couche chargée d'hydrogène, calculée pour le moment t, E_c le module d'élasticité du nickel chargé d'hydrogène. En admettant $E_c = E$, on a toutes les données nécessaires pour calculer les valeurs de P. Ces valeurs dépendent de la densité de courant et du poison utilisé. En présence de la thio-urée, une valeur maximum de 700 kg/mm² avait été observée.

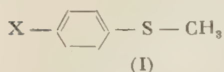
Séance du 11 *juin* 1958.

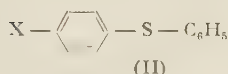
A. MANGINI. — **Recherche de preuves spectrales sur l'expansion de la couche de valence du soufre dans les sulfures organiques.**

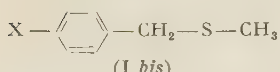
L'auteur, après avoir encadré, suivant les termes de la chimie organique classique, le problème de l'expansion de la couche de valence du soufre des sulfures, d'après les idées de SCHOMAKER et PAULING, résume les données expérimentales, cinetiques et spectroscopiques (spectres électroniques) d'autres auteurs. Après avoir brièvement parlé des travaux théoriques de LONGUETT-HIGGINS et de ROBERTSON et MATSEN, l'auteur expose les résultats que lui et ses collègues ont obtenus suivant la méthode V.B. sur l'interprétation du spectre d'absorption u.v. du thio-anisol (TA) et du diphényl-sulfure (DFS) : ces résultats, qui s'accordent avec l'attribution empirique précédente, rapprochent, quant aux effets spectraux, le TA et le DFS de la diméthyl-aniline (DMA) et l'on parvient à la conclusion que le S — CH_3 et le S — C_6H_6 opèrent sur le chromophore benzénique comme le groupe $N(CH_3)_2$.

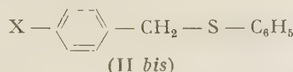
L'auteur examine ensuite les modifications spectrales qu'opère un substituant donneur d'électrons X en para dans le TA (I), dans le DFS(II), et dans les dérivés benzyliques correspondants (I *bis*, II *bis*), en étudiant particulièrement

le cas où $X = N(CH_3)_2$.

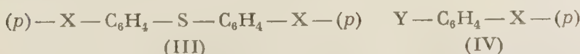
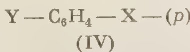

(I)


(II)


(I *bis*)

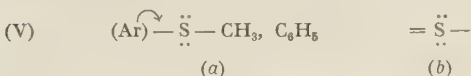

(II *bis*)

On examine ensuite les modifications spectrales provoquées par deux substituants donneurs d'électrons dans les deux positions para du DFS (III).

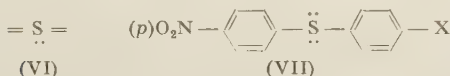


(III) (IV)

et les modifications qu'opère un substituant donneur d'électrons X en para dans la diméthyl-aniline [IV : $Y = N(CH_3)_2$].

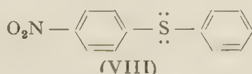
L'analyse des résultats spectroscopiques ne confirme pas que, dans le TA et dans le DSF, ainsi que dans leurs composés para-substitués, le soufre se conduise en accepteur d'électrons, selon une configuration électronique limite (V. b)

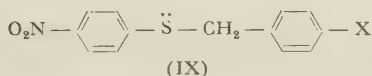

(V) (*a*) (*b*)

Même dans le cas de la configuration limite (VI)

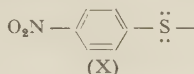

(VI) (VII)

qui devrait avoir un « poids » significatif dans les DFS *p*-nitro *p*-substitués par un substituant donneur d'électrons (VII), les résultats spectroscopiques ne confirment pas l'hypothèse, car dans les composés (VII), dans les dérivés méta correspondants (VIII) et dans les benzyl-dérivés (IX)


(VIII)


(IX)

la bande d'absorption la plus proche du rouge, chromophore (X),

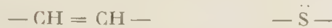

(X)

tombe toujours dans la même position (région 330-340 mμ) et avec la même intensité.

Les résultats spectroscopiques précédents s'étendent à la série du dibenzothiophène (DBT), de sorte que l'absence de conjugaison fonctionnelle dans les sulfures (VII) n'est pas l'origine stérique.

Les résultats spectroscopiques s'accordent avec les mesures des moments dipolaires des composés (I) (VII), expériences de Lumbroso et Passerini, et de Rolla-Sanesi-Leandri.

La conclusion finale, que l'auteur a soulignée, est que la configuration électronique du soufre des sulfures organiques et du DBT, soit à l'état fondamental soit à l'état électroniquement excité, est contenue dans l'octet normal : il faut examiner alors de nouveau, à la lumière des résultats précédents, les analogies entre le vinyle et le pont du soufre des sulfures :



L'auteur dit enfin un mot au sujet des expériences qui sont en cours à Bologne sur les dérivés du thiophène, pour vérifier si dans celui-ci une structure impliquant un soufre avec quatre liaisons (Pauling) peut être réellement opérante.

Séance du 18 Juin 1958.

Ch. K. Jørgensen. — **Les électrons *d* et *f* dans les complexes des groupes de transition.**

Un atome ou un ion dans l'état gazeux ont des nombres quantiques L et S bien définis pour les niveaux d'énergie correspondant à la symétrie sphérique. Ces niveaux sont décrits avec une bonne approximation comme appartenant aux configurations électroniques, où un nombre entier d'électrons se trouve dans chaque groupe d'orbitales, caractérisé par *n* et *l*. Dans les complexes de trois groupes de transition, les spectres d'absorption et plusieurs autres propriétés peuvent être expliqués par la théorie des champs de ligandes. La distribution des états d'énergie (Γ_n et S) produits par les orbitales avec $l = 2$ (électrons *d*) est donnée avec deux types de paramètres, les différences d'énergie entre les orbitales γ_n et la répulsion interélectronique, qui est moindre dans les complexes, comparée aux ions gazeux. La variation avec la nature des ligandes (molécules ou ions liés à l'ion central) de ces deux paramètres est la série spectrochimique et la série néphélauxétique. Dans les terres rares et dans les éléments après le thorium, on peut observer des transitions internes dans $4f^n$ et $5f^n$ qui sont relativement peu perturbées par les ligandes, et des transitions $4f \rightarrow 5d$ et $5f \rightarrow 6d$. *Le texte de la Conférence paraîtra dans le Journal de Chimie Physique.*

Séance du 25 Juin 1958.

I. Michaeli. — **Mécano-Chimie.**

Les « mouvements propres » (mobility) de la matière vivante ne mettent pas en jeu les principes des machines thermiques ou électriques et semblent plutôt résulter de la transformation directe d'énergie chimique en énergie mécanique à l'aide de certains « biogels ». Bien que de telles transformations puissent être déjà prévues par la thermodynamique chimique classique, l'étude de la forme, de la charge et de l'élasticité des polymères apporte de nouveaux éclaircissements. Les principes thermodynamiques de la mécano-chimie sont discutés et quelques exemples sont donnés. Enfin on discute la possibilité de la construction et de la performance de machines mécano-chimiques.

Section Méditerranéenne

Réunion du Lundi 2 Juin 1958
à Marseille.

A propos de la mesure des hydrolyses faibles, par M. P. Vernotte, Paris.

La méthode exposée ci-après rapidement a été créée et utilisée en 1921 au laboratoire de G. Urbain pour l'étude de l'hydrolyse du chlorure roséocobaltique. Elle n'a été alors qu'à peine diffusée. Quelques améliorations lui ont été apportées et elle peut rester intéressante bien que les ressources actuelles de la technique la rendent moins indispensable.

Elle tendait alors à parer à la difficulté de préparer et de conserver couramment de l'eau distillée de haute pureté et en particulier à éliminer l'action de l'acide carbonique qui en était l'impureté la plus gênante. D'autre part on désirait substituer à l'électrode à hydrogène, assez complexe, une électrode mesurant la concentration d'un ion métallique.

A cet effet on opère en présence d'un hydroxyde de métal lourd (qui précipite en un carbonate insoluble le gaz carbonique de l'eau), susceptible d'être obtenu non colloïdal et pur, dont on détermine au préalable le produit de solubilité S. La théorie ionique relie, par la loi d'action de masse, avec l'intermédiaire de S et la constante K d'ionisation de l'eau, la concentration de l'ion métallique à la constante d'hydrolyse cherchée.

Le seul hydroxyde satisfaisant était l'hydroxyde cuivrique, précipité par la soude, sous la forme de bleu de Brème, d'une solution d'hydroxyde de cupriammonium. A 18 °C, on a trouvé pour S la valeur bien définie $1{,}5.10^{-13}$.

On élimine d'une façon plus parfaite l'influence des impuretés gênantes éventuelles, en faisant une première mesure avec l'eau, après quoi on y dissout la quantité voulue du sel à étudier, en vue de la mesure de l'hydrolyse.

Essai de détermination polarographique du nombre de groupements OH, contenus dans les complexes du titane en solution aqueuse, par M. P. Viallet.

Les résultats polarographiques s'interprètent difficilement lorsque plusieurs complexes sont susceptibles d'exister simultanément. De Ford et Hume ont développé une méthode leur permettant de résoudre ce problème dans le cas où la réduction des complexes conduit à un métal formant un amalgame avec le mercure, chacun d'eux perdant la totalité de ces molécules d'agent complexant.

Une méthode analogue peut être utilisée pour la détermination du nombre de groupements OH contenus dans les complexes du titane en solution aqueuse si l'on admet, comme on le fait généralement, que les complexes du titane trivalent ne contiennent aucun groupement OH. Cette méthode, qui n'est applicable qu'aux vagues réversibles, permet d'atteindre les constantes de formation correspondant aux équilibres du type :



$$Ti_{IV}(OH)_m^{4-m} \rightleftharpoons Ti_{IV}^4 + m(OH)^-$$

ces constantes étant les inconnues d'un système d'équations du 1er degré.

Elle permet ensuite de déterminer le nombre et la proportion relative de ces divers complexes dans le domaine de pH exploré.

Ainsi dans le cas des complexes du titane avec l'éthylène diamine tétraacétique on peut mettre en évidence l'existence des formes :



$$TI_{IV}X_J, \quad Ti_{IV}(OH)X_J, \quad Ti_{IV}(OH)_2X_J$$

La première et la dernière étant toutefois nettement prédominantes.

Nous tentons d'appliquer cette méthode à l'étude de complexes de Ti_{III}. Il est nécessaire de déterminer le nombre de molécules d'agent complexant combinées dans les complexes correspondants en Ti_{IV}. Nous pensons le faire en utilisant l'électrode à goutte comme électrode de zéro.

(Laboratoire de Chimie-Physique
de la Faculté des Sciences de Montpellier.)

Mise au point d'une méthode d'extraction pour l'étude des ions complexes du titane, par MM. C. Garrigues et J. Salvinien.

Il est difficile d'étudier les ions complexes du titane, en solutions aqueuses ou organiques, car les méthodes classiques d'investigation structurale sont rarement utilisables, tout au moins sans modifications. C'est pourquoi on s'adresse à des méthodes moins courantes, parfois fastidieuses ou délicates, telles que les extractions par un solvant organique en présence d'un agent complexant convenablement choisi.

L'étude des équilibres d'extraction peut se faire de différentes façons. Nous avons repris un procédé de calcul employé par Connick et Mac Ney pour déterminer la structure des complexes du zirconium. Après avoir tenté de clarifier et de généraliser la méthode, nous l'avons appliquée à l'étude des complexes que donne le titane tétravalent avec l'acétylacétone. L'agent d'extraction était le chloroforme. Les résultats obtenus permettent de poursuivre l'examen d'un certain nombre d'ions complexes, minéraux ou organiques, du titane tétravalent (*Thèse* de Garrigues, novembre 1957).

Dans la communication d'aujourd'hui, on se borne à indiquer brièvement les hypothèses et les procédés de calcul. L'étude critique et la mise au point de la théorie mathématique feront l'objet d'un article au *Journal de Chimie-Physique.*

(Laboratoire de Chimie-Physique
de la Faculté des Sciences de Montpellier.)

Sur la répartition de charges et les interactions coulombiennes dans certaines structures organiques, par MM. H. Bobot et J. Jullien.

La connaissance de la distribution de charges dans les molécules organiques est susceptible d'une part de justifier les moments dipolaires et, d'autre part de dégager la fraction d'énergie, correspondant aux interactions coulombiennes, liée à certaines caractéristiques physico-chimiques de ces molécules telles que les constantes de dissociation ou les constantes cinétiques. Nous avons utilisé pour évaluer ces répartitions de charges une méthode semi-empirique qui a été l'objet de développements récents (notamment Remick, Smith, Eyring...); elle implique la connaissance des polarisabilités longitudinales des liaisons (Denbich), des moments dipolaires expérimentaux de composés de structure simple et de certaines hypothèses que nous ne développerons pas dans le cadre limité de cette communication.

Après avoir calculé les répartitions de charges pour des molécules de structures voisines de celles envisagées dans le paragraphe suivant, nous avons obtenu des évaluations satisfaisantes de leurs moments dipolaires donnés par la littérature (les valeurs expérimentales sont rapportées entre parenthèses) :

Acétaldéhyde : 2,66 (2,68); chlorure d'acétyle : 2,49 (2,45); chlorure de trichloracétyle : 1,15 (1,19). [Rappelons les bons résultats obtenus antérieurement par Bellamy et Williams selon la même méthode : formol : 2,31 (2,34); phosgène : 1,18 (1,19); acétone : 2,85 (2,88).] Dans le cas d'une libre rotation intramoléculaire, la confrontation n'est pas possible : nous sommes conduits à évaluer les limites du moment calculé et l'angle qui rend compte du moment expérimental (angle évalué à partir de la position cis vis-à-vis du carbonyle) : acide formique : 0,71-3,31 (1,52) (49°); acide acétique : 1,04-3,90 (1,73) (43°); acide trifluoroacétique : 1,93-2,21 (2,30) ($\simeq$ 180°); acétate de méthyle : 0,92-3,97 (1,67) (48°); chlorocarbonate de méthyle : 0,82-2,94 (2,20) (90°).

L'étude précédente nous permet d'aborder le problème des variations de pK_a des acides mono-, di- et trichloracétiques par rapport à l'acide acétique. Dans ce but nous avons calculé comme indiqué ci-dessus, les répartitions de charges sur les 8 atomes des acides et les 7 atomes des ions acétates (nous avons pris comme polarisabilités des liaisons C — O la moyenne des polarisabilités des liaisons C = O et C — O); nous avons ensuite calculé dans ces 8 structures l'énergie d'interactions coulombiennes de ces charges, et dégagé les différences de ces énergies entre acide dissocié (H^+ à l'infini) et acide moléculaire; nous avons fait le calcul précédent dans les deux hypothèses de localisation de l'hydrogène protonisable (*cis* et *trans*) correspondant à une structure plane du groupement carboxylique. Dans l'évaluation de cette énergie électrostatique ($W = \Sigma qq'/\varepsilon r$), nous avons pris pour valeur de la constante diélectrique $\varepsilon = 3$. Nous avons calculé ensuite les différences de pK_a en supposant qu'elles étaient dues aux seules variations des contributions coulombiennes précédentes à l'énergie libre d'ionisation. ($\Delta pK_a = \Delta W/2,3\ RT$). Les résultats obtenus sont résumés ci-dessous :

acide monochloracétique : ΔpK_a : (H *cis*)-2,08, (H *trans*) 1,71, expérimental 1,93;

acide dichloracétique : ΔpK_a : (H *cis*) 3,65, (H *trans*) 3,84, expérimental 3,45.

acide trichloracétique : ΔpK_a : (H *cis*) 4,20, (H *trans*) 5,22, expérimental 4,82.

Nous constatons que l'indétermination sur la position de l'hydrogène n'introduit que des variations réduites de ΔpK_a. On peut donc considérer que les répartitions de charges et les interactions coulombiennes, telles que nous les avons calculées, suffisent à rendre compte des variations d'acidité dans la série envisagée, compte tenu des hypothèses et approximations faites.

(École Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier.)

Courbes de titrage du pigment d'oxydation du catéchol par la polyphénoloxydase. Interprétation, par M[lle] S. Bouchilloux, MM. S. Lissitzky et G. Carpéni.

Le pigment « catéchol-mélanine », préparé par oxydation du catéchol par une polyphénoloxydase pure de champignon, a été titré *après alcalinisation préalable* vers pH 13. Dans ces conditions, deux fonctions acides successives ont pu être mises en évidence, dont une, de pK $\sim$ 10, stable, la seconde, de pK $\sim$ 8, subissant une transformation *lente*, d'ailleurs réversible, dans le sens d'une alcalinisation (perte d'acide). Etant donné l'évolution des potentiels et la grandeur des pK observés, il semble plausible d'admettre : 1° que les groupes acides sont de nature phénoliques Ar — OH; 2° que ces oxhydryles ne sont dissociables, donc titrables, qu'en zone *alcaline*, l'acidification du milieu provoquant leur complexion (peut-être par une « estérification potentielle », à liaisons hydrogène stables, éventuellement protégée aussi stériquement).

Sur la formule et quelques propriétés du polygermanate de potassium, précipité en solution aqueuse concentrée de KCl, à température ambiante, par M. J. Haladjian, M[lle] Hamann, M. Périnet et M. G. Carpéni.

Le polygermanate de potassium précipité par alcalinisation, à température ambiante, d'une solution à la fois concentrée en KCl (2-3 M) et saturée en GeO_2, possède bien la formule $Ge_5O_{11}K_2$, indiquée précédemment par l'un de nous (*C. R.*, 1948, 226, 1094; cf. aussi *C.R.*, 1948, 226, 725 et *Bull. Soc. chim.*, 1948, p. 629).

La présente étude, faite par électrométrie, thermogravimétrie et rayons X, montre, cependant, que le $Ge_5O_{11}K_2$ obtenu initialement sous forme *amorphe*, peut évoluer au sein même de sa solution mère, suivant *le* pH *et la température* de celle-ci, en donnant des composés *cristallisés*, identiques par leurs diagrammes X à ceux décrits par Nowotny (*Monatsh, Chem.*, 1954, **85**, 558; cf. *ibid.*, 1956, **87**, 654). Des précisions sont données sur les taux salins $x (= K/Ge)$ des divers cristaux obtenus ($0,42 \leqslant x \leqslant 0,65$ et plus) et sur le comportement thermogravimétrique de ces derniers. On discute le mécanisme, essentiellement hydrolytique, des réactions responsables des transformation; celles-ci paraissent conduire de préférence au composé $Ge_4O_9K_2$, forme thermodynamiquement plus stable car moins soluble.

N° 47. — ÉTUDE THERMODYNAMIQUE DES COMPOSÉS III-V et II-VI PAR SPECTROMÉTRIE DE MASSE (*)

par J. DROWART (**) et P. GOLDFINGER.

[*Laboratoire de Chimie Physique* I. *Université Libre de Bruxelles.*]

(Manuscrit reçu le 28.4.58.*)*

SOMMAIRE

Les pressions partielles de décomposition ont été mesurées pour les composés III-V GaAs, InP et InSb et pour les composés II-VI CdSe et CdTe. Celles-ci permettent de calculer la chaleur de formation, l'énergie libre de formation et les entropies de ces composés, aussi bien que les énergies de dissociation des molécules As_4, P_4, Sb_4.

I. — Introduction.

Des études récentes (1) par spectrométrie de masse de l'évaporation d'éléments et de composés ont montré l'intérêt d'une telle méthode pour la détermination de la composition de la phase gazeuse et des propriétés thermodynamiques des différentes espèces moléculaires qui interviennent lors de ces processus.

Ces études, ainsi que des études par d'autres techniques, telle la mesure de la vitesse d'évaporation ou d'effusion (2), la mesure du moment d'effusion (3) ou d'évaporation (4), la mesure de la répartition de vitesse dans un rayon moléculaire (5), l'analyse d'un rayon moléculaire dans un champ magnétique inhomogène (6), la spectroscopie (7), la diffraction électronique (8) ont mis en évidence la complexité de certaines de ces phases gazeuses.

Ceci est en particulier le cas pour les éléments des groupes IV, V et VI. Vu la grande similitude des propriétés (9) à l'état solide, des composés III-V et II-VI avec celles des éléments du groupe IV (C, Si, Ge, Sn), il était intéressant d'étudier l'évaporation de ces composés et de déterminer par spectrométrie de masse la nature des espèces chimiques, même mineures, dont il faut tenir compte.

Une telle étude de l'évaporation d'un réseau à plusieurs éléments constitutifs présente de plus l'avantage de permettre d'obtenir des renseignements concernant le mécanisme d'évaporation lui-même. En particulier, l'étude des composés du P, As, Sb ou S, Se, Te devrait permettre d'élucider le mécanisme d'évaporation de ces éléments et de déterminer les propriétés thermodynamiques des espèces moléculaires complexes dont l'existence est bien connue (10).

II. — Appareillage.

Le spectromètre de masse utilisé au cours de ces expériences est un instrument commercial (11) à secteur de 60° et à rayon de courbure de 20 cm. Le tube a été renversé (12) de façon à pouvoir installer à son extrémité inférieure des petits creusets dont l'ouverture pointe vers le haut et vers la source d'ionisation (fig. 1). Deux dispositions de creusets, dites longitudinales (C_L) et transversale (C_T) peuvent être employées. Le tube porte à son extrémité une plaque de base sur laquelle est installée une enveloppe munie de deux tubes latéraux, qui reçoivent respectivement le support du four transversal et un raccord Kovar-pyrex sur lequel a été soudé une fenêtre plane. La plaque de base et l'enveloppe sont en acier inoxydable non magnétique; les soudures sont faites à l'arc sous argon. La plaque de base porte les connections vers les pompes à diffusion et la jauge d'ionisation, raccordée au moyen d'un joint cuivre-pyrex (13). Des rondelles en argent fin recuit serrées entre des éperons soigneusement profilés rendent les joints étanches (14).

Pour adapter (12) la source d'ionisation, du type classique de NIER (15) à l'étude d'échantillon solides ou liquides, un canal de 7 mm de diamètre a été

(*) The research reported in this document has been sponsored by the Air Force Office of Scientific Research of the Air Research and Development Command, United States Air Force, through its European Office, under Contract No AF 61(514)-868.

(**) Adresse actuelle : Department of Physics, University of Chicago, Chicago 37. Ill. U.S.A.

creusé au travers de la chambre d'ionisation et ce dans une direction perpendiculaire au faisceau électronique et au faisceau ionique. Ce canal permet le

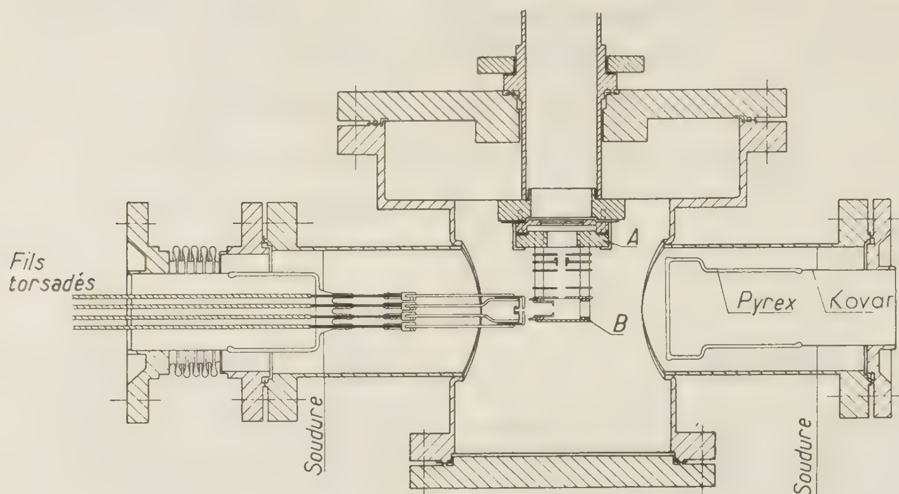


Fig. 1.

passage au travers de la chambre d'ionisation d'un rayon moléculaire issu du creuset transversal et permet de plus l'observation de l'échantillon.

Les fours d'évaporation sont constitués d'un petit creuset et d'une spirale chauffante non inductive faite de deux hélices à contresens en tungstène enrobé d'alumine (16). Les creusets les plus souvent employés ont un diamètre intérieur de 2,5 mm et un diamètre extérieur de 3 mm. Le diamètre de la spirale est alors de 5 à 6 mm et il est possible de l'installer dans le canal creusé dans la source. Ces creusets sont montés sur un raccord Kovar-pyrex, muni de tiges en tungstène, soudé sur une membrane flexible en acier inoxydable, qui permet d'ajuster leur position. Ils sont chauffés à partir d'une alimentation de courant redressé (17) capable de fournir des courants de 5 A. sous 15 V. Le courant primaire de ce dispositif est fourni par un stabilisateur de tension électronique Philips PE 4222/05.

Le courant d'ions reçu sur le collecteur est amplifié au moyen d'un amplificateur simple à un seul étage, muni d'une résistance de 5.10^{10} ohm et adapté (18) à l'utilisation d'une lampe Victoreen 5 800; il est mesuré à l'aide d'un potentiomètre enregistreur Philips PR 2200 A/25 B (1 mv à fond d'échelle). La limite de sensibilité est d'environ 10^{-15} amp., le bruit de fond étant environ 5.10^{-16} amp. Cette limite de sensibilité équivant dans le présent montage à une pression partielle dans la source d'ionisation d'approximativement 10^{-10} mm Hg.

Les largeurs de fentes d'entrée et de sortie utilisées sont de 0,3 et 0,6 mm respectivement et donnent un pouvoir séparateur $\Delta M/M \approx 1/150$. La sélection des masses se fait par balayage magnétique, la tension accélératrice étant de 2 000 V pour les masses 10 à 300 et 1 000 V pour les masses jusqu'à 600.

De façon à minimiser les pics dus aux gaz résiduels et ne pas avoir de réactions secondaires dans le tube analyseurs (19), la pression, mesurée à l'aide d'une jauge Westinghouse WL 5966, est constamment maintenue inférieure à 5.10^{-7} mm Hg.

III. — Mode opératoire.

Un échantillon de quelques mg est introduit dans un creuset en graphite et graduellement chauffé. A chaque palier de température un spectre de masse complet est enregistré de façon à déterminer quelles sont les espèces dont il faut tenir compte lors de l'évaporation d'une substance donnée, quelles sont les impuretés éventuelles et les gaz désorbés.

Dès qu'un pic dû à une espèce provenant de l'échantillon est observé, l'optique ionique est mise au point pour cette espèce. Chacun des pics intervenant dans l'évaporation du composé est ensuite étudié en fonction de la température, tant pour des températures croissantes que décroissantes et de l'énergie des électrons ionisants.

Les températures de la surface de l'échantillon et du creuset sont mesurées à l'aide d'un pyromètre optique Leeds and Northrup à disparition de filament. Les mesures de températures sont reproductibles à ± 1 ou 2°. L'étalonnage du pyromètre est vérifié par l'intermédiaire des points de fusion de diverses substances (Ag, Au, Cu), la température vraie de

l'échantillon étant calculée à partir de la température de brillance et du coefficient d'émissivité, si nécessaire. Aux températures où la tension de vapeur est supérieure à 10^{-4} mm Hg, la fenêtre optique, placée en face de l'échantillon se recouvre très vite d'un dépôt; on détermine alors, de même qu'en dessous du domaine d'utilisation du pyromètre, la température à partir de courbes donnant la température en fonction de l'intensité de courant ou de la puissance dissipée dans la spirale chauffante. La température peut ainsi être estimée à 10° près.

Le creuset transversal a été utilisé dans toutes les expériences décrites plus loin.

IV. — Discussion du montage expérimental.

L'utilisation d'une source de rayon moléculaire disposée perpendiculairement au faisceau ionique *et* au faisceau électronique s'est montré très avantageuse. La plupart des auteurs qui ont étudié des solides ou des liquides ([20 à 27]) ont utilisé des sources placées dans la direction du faisceau ionique (longitudinalement dans notre description). Des sources transversales ont bien été utilisées, mais le rayon moléculaire est parallèle à la fente de sortie des ions, perpendiculaire au faisceau électronique dans un cas ([28]), parallèle dans l'autre ([29]) et ce sans qu'une observation directe de la source soit possible. Les principaux avantages de notre construction sont : (1) Le rayon moléculaire, s'il est convenablement collimaté, traverse la région d'ionisation sans subir de collision avec les parois; ce point est particulièrement important lors de l'étude de molécules complexes dont le coefficient de condensation peut être faible; (2) Ce montage permet également d'éviter la formation d'un dépôt : celui-ci peut provoquer une modification de la géométrie de la source; il peut acquérir des charges électrostatiques (s'il est peu ou pas conducteur) ou encore donner lieu à des courants de fuite s'il se condense ou migre sur des isolants (ceci est spécialement le cas pour des sels); (3) La surface de l'échantillon est sous observation constante et sa température peut être mesurée avec précision (du moins dans le domaine d'utilisation du pyromètre optique), ce qui évite les erreurs dues aux écarts notables entre la température significative et la température mesurée ([30]).

V. — Relation entre la tension de vapeur et l'intensité des ions positifs.

Lorsque des ions sont formés à partir d'espèces neutres par collisions électroniques le courant d'ions mesuré est donné ([31]) par la relation

$$I^+ = fQ_iI^-n_sl \quad (1)$$

où I^+ = intensité mesurée des ions positifs, en amp; I^- = intensité du courant électronique, en amp; Q_i = sections efficaces d'ionisation, en cm²; l = longueur de la trajectoire des électrons, en cm; n_s = concentration des particules neutres dans la source d'ionisation, en cm^{-3}; f = fraction des ions formés dans la source reçue sur le collecteur, en supposant qu'il n'y a pas d'absorption dans le tube.

Dans le cas de l'évaporation des solides, il est nécessaire de calculer la relation entre la concentration des particules dans la source n_s et la tension de vapeur. Le nombre de particules qui s'évaporent par seconde d'une surface s considérée ponctuelle et où règne la tension de vapeur équilibre est donnée par

$$n = n_{eq}cs/4 \quad (2)$$

le nombre de particules traversant perpendiculairement la surface S située à une distance L ([32]) est donnée par la relation

$$N = n_{eq}csS/4\pi L^2 \quad (3)$$

où N = nombre total de particules qui traversent la surface S; n_{eq} = concentration des particules en cm^{-3} lorsque la pression en dynes cm^{-2} est égale à la tension de vapeur : $p_{eq} = n_{eq}\,kT$; k = constante de Boltzman en erg degré$^{-1}$/particule.

La concentration dans la région d'ionisation, qui représente le volume déterminé par l'intersection entre le rayon moléculaire et le faisceau électronique est donné avec une bonne approximation par

$$n_S = N/c'S = n_{eq}cs/4\pi c'L^2 = 0{,}0675\ n_{eq}s/L^2 \quad (4)$$

$c = (8\,kT/\pi m)^{1/2}$ est la vitesse moléculaire moyenne dans un gaz à trois dimensions et $c' = (9\,\pi kT/8\,m)^{1/2}$ la vitesse moyenne dans un rayon moléculaire.

Il vient en combinant les équations (1) et (4).

$$I^+ = 0{,}0675\ fI^-Q_iln_{eq}s/L^2 = 0{,}0675fI^-Q_ilp_{eq}s/L^2kT \quad (5)$$

On peut se former une idée de la sensibilité de notre montage où le plus petit courant détectable I^+_{min} vaut 10^{-15} amp, en substituant dans la formule (1) des valeurs caractéristiques pour les différentes grandeurs :

$Q_i = 3.10^{-16}$ cm² (soit 10 ions/cm/mm Hg à 0°C); ([33])
l = 1,6 cm; I^- = 30μA;
f = 0,1 (valeur mesurée dans ce laboratoire) ([34])
$T_s/T_0 = 2$ d'où $(n_S)_{min} = 10^{-15}/3.10^{-5} \times 1{,}6 \times 3.10^{-16} \times 0{,}1 = -\ 5.10^5$ cm^{-3} ou $(p_S)_{min} = 3.10^{-11}$ mm Hg à 300 °C

De la formule (4) il résulte, en tenant compte du fait que la longueur efficace du pinceau électronique

croisé par le rayon moléculaire est environ 4 à 5 fois plus courte que la longueur totale,

$$(n_{\acute{e}q})_{min} = 4(n_S)_{min} \cdot L^2/0,0675 . S$$

Pour L = 1 cm, et $s = 3.10^{-2}$ cm², il vient $(n_{\acute{e}q})_{min} = 8.10^8$ cm^{-3} ce qui correspond à 1 200 °K à une pression $(p_{\acute{e}q})_{min} = 10^{-7}$ mm Hg.

L'ordre de grandeur de ce résultat est en accord avec nos expériences antérieures. A titre d'exemple, dans le cas de l'or ([1]), à 1 550°, où la pression $p_{\acute{e}q} = 2,5.10^{-3}$ mm Hg, nous avons mesuré environ 5 000 divisions, soit 5.10^{-7} mm Hg par division.

D'autre part lors de l'évaporation totale d'un échantillon de GaAs de 21 mg (voir fig. 2) 80 % de l'arsénique ont été évaporés en 100 minutes avec une intensité pratiquement constante $I(As^+_4) \approx 14\,000$ divisions et $I(As^+_2) \approx 13\,000$ divisions.

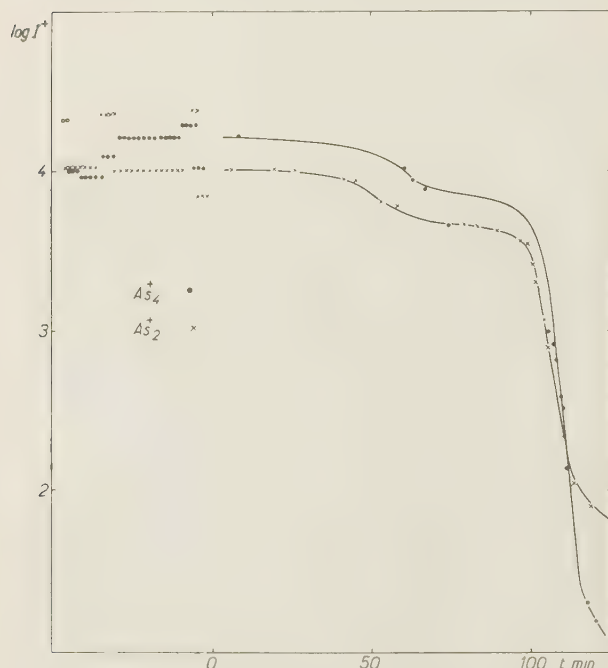


Fig. 2. — Évaporation de GaAs au cours du temps entre 1047 et 1118 °K; températures et intensités recalculées d'après les figures 6 et 7 pour une température uniforme de 1181 °K.

Admettons que les sections efficaces Q_i soient dans le rapport 1 : 2 pour la formation de As^+_2 à partir de As_2 et pour celle de As^+_4 à partir de As_4 ([33]). La pression partielle de As_2 est alors sensiblement la moitié de celle de As_2 et une transformation simple de l'équation (2) donne

$$p(As_2) = (G/s)(2\pi kT/m(As_2))^{1/2}(1 + \sqrt{2}/2)10^{-3,12} \text{mm Hg} \quad (6)$$

Ceci donne avec la valeur antérieurement admise de $s = 3.10^{-2}$ cm² et $G = 1,5.10^{-6}$ g sec^{-1} (déterminé à partir de la courbe d'évaporation) $p(As_2) = 1,5.10^{-3}$ mm Hg et $p(As_4) = 0,7.10^{-3}$ mm Hg soit une division pour $1,2.10^{-7}$ mm Hg de pression partielle pour As_2 ou $0,6.10^{-7}$ mm Hg de As_4 à la surface du creuset.

La différence de sensibilité trouvée ainsi pour As_2 et Au dépassant à peine un facteur de 4, a peu d'importance pour nos considérations. Si une incertitude de cet ordre existait, elle représenterait aux environs de 1 000 °K une erreur de moins de 1,5 kcal dans les calculs d'énergies ou de 1,5 cal/degré dans les calculs d'entropie. En réalité les deux valeurs 5.10^{-7} mm Hg par division pour Au et 10^{-7} mm Hg par division pour As_2 concordent d'ailleurs mieux si l'on tient compte du rapport des températures 1 550/1 118 et des différences dans les sections efficaces d'ionisation ([33]).

VI. — Évaporation des composés III-V et II-VI.

Les composés III-V InP, InSb et GaAs ont été étudiés, ainsi que les composés CdSe et CdTe dans le groupe des composés II-VI.

1° InP a été étudié de 775 à 950 °K en faisant usage d'un creuset en graphite. Lors de l'évaporation, il n'apparaît pas en phase gazeuse des ions qui contiennent simultanément un ou plusieurs atomes P et In. Le phosphore apparaît sous forme des ions P^+_4, P^+_2, P^+ et P^+_3, dans l'ordre d'intensité indiqué (tableau I).

TABLEAU I

Intensité des ions P^+, P_2^+, P_3^+, P_4^+ *au-dessus de* InP *en unités arbitraires approx.* 10^{-15} *amp.*

Energie des électrons : 70 eV — Intensité : 30 μA.

T(°K)	I(P⁺)	I(P₂⁺)	I(P₃⁺)	I(P₄⁺)
—	—	—	—	—
870	115	715	—	171
900	(210)	3 120	48	1230
915	1 700	6 450	240	5 850
950	5 000	20 000	930	22 600

TABLEAU Ia.

Intensités relatives des ions P^+, P_2^+, P_3^+ *et* P_4^+.

T(°K)	I(P⁺)	I(P₂⁺)	I(P₃⁺)	I(P₄⁺)	I(P⁺)/I(P₂⁺ + P₄⁺)	I(P₃⁺)/I(P₄⁺)
—	—	·	—	—	-	—
870	0,16	1	—	0,24	0,13	—
900	(0,07)	1	0,015	0,40	(0,05)	0,039
915	0,25	1	0,036	0,91	0,14	0,041
950	0,25	1	0,047	1,13	0,12	0,041

De ces mesures on peut déduire :

a) le rapport $I(P^+_3)/I(P^+_4)$ reste constant et l'ion P^+_3 est un fragment de P_4.

b) le rapport $I(P^+)/I(P^+_2 + P^+_4) = 0{,}13$ reste constant et l'ion P^+ est probablement un fragment de P_2 et P_4 (*)

c) le rapport $I(P^+_4)/I(P^+_2)$ *augmente* avec la température et passe de 0,24 à 1,13;

d) du moins aux basses températures étudiées, seulement une petite fraction de P^+_2 peut être un fragment formé à partir de P_4. Ces conclusions sont confirmées par l'étude de la variation de l'intensité ionique en fonction de l'énergie des électrons (fig. 3).

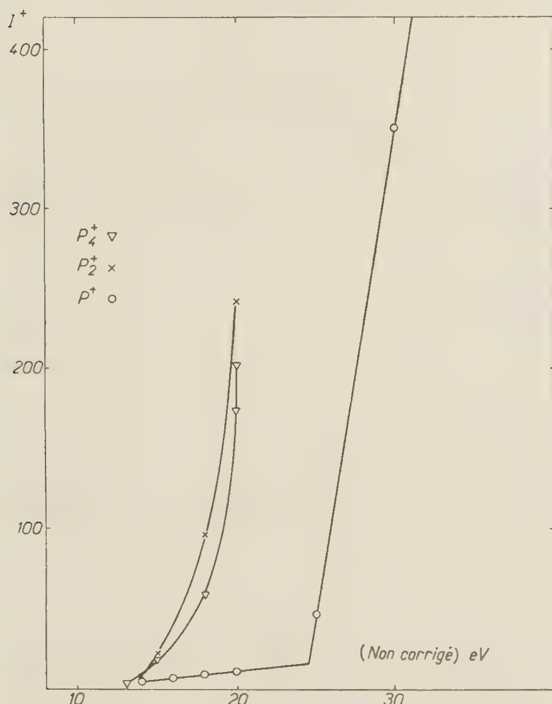


Fig. 3. — Potentiels d'apparition approximatifs pour les espèces P_4^+, P_2^+ et P^+ dans la vapeur au-dessus de InP Intensités ioniques en fonction des énergies des électrons.

Les potentiels d'apparition de P^+_2 et P^+_4 sont, dans les limites d'erreurs, les mêmes et aucune inflection n'apparaît dans la courbe correspondant à l'ion P^+_2. Une telle inflection indiquerait que cet ion est formé par deux processus différents. Une telle inflection apparaît par contre dans le cas de l'ion P^+ et cet ion est probablement formé à partir de deux espèces neutres différentes, sans qu'il soit possible de les identifier avec certitude à présent. Au contraire, au-dessus du phosphore rouge, où la molécule prédominante semble être P_4, le potentiel d'apparition ([26]) des ions P^+_2 est supérieur à celui de l'ion P^+_4, indiquant que dans ce cas l'ion P^+_2 est un fragment et non un ion parent. Nous avons par conséquent admis qu'en première approximation les intensités des ions P^+_2 et P^+_4 sont, dans nos expériences, proportionnelles aux concentrations des molécules correspondantes. A partir de ces intensités ioniques et de la sensibilité de la source (2×10^{-10} atm par division — voir section 5 et réf. ([33]) — les pressions partielles indiquées dans le tableau II ont été estimées. A partir de ces pressions et des entropies des espèces P_2 et P_4 ([35]), l'énergie de dissociation de la molécule P_4 en 2 molécules P_2 (tableau II) a été calculée.

T°K	$p(P_2).10^7$	$p(P_4).10^7$	$K_{a.m.}10^7$	$\Delta(F^\circ - H_{298})/T$	ΔH_{298}
—	—	—	—	—	—
970	1,9	0,17	15,8	36,80	55,0
900	8,2	1,6	41,6	36,76	55,1
915	17	7,7	37,6	36,75	56,1
950	53	30	90,5	36,72	56,6
					55,7 ± 0,5

De plus, il est possible de calculer l'entropie $S^\circ(InP)$, l'énergie libre $\Delta F^\circ_f(InP)$ et l'enthalpie de formation $\Delta H^\circ_f(InP)$ à partir de ces pressions partielles en utilisant les relations

$$\Delta F^0{}_{ev}(P_4) = -1/4 RT \ln p(P_4) = \Delta H^0{}_{ev}(P_4) - T(S^0{}_{In} + 1/4 S^0{}_{P_4} - S^0{}_{InP})$$

$$\Delta F_f{}^0(InP) = +1/2 RT \ln p(P_2)/p'(P_2) = \Delta H_f{}^0(InP) - T(S^0{}_{InP} - S^0{}_{In} - 1/2 S^{0P_2})$$

dans cette dernière équation, $p'(P_2)$ est la pression dans l'état standard. Ces données thermodynamiques sont résumées dans le tableau III.

TABLEAU III

Propriétés thermodynamiques de InP.

T °K	$p(P_4)$* atm	$\Delta H^0 ev(P_4)$ kcal/mole (36)	S_{InP} *u. e.*	$p(P_2)$* atm	$\Delta F_{0f(InP)}$ kcal/mole	$\Delta H^0{}_{f(InP)}$ kcal/mole
—	—	—	—	—	—	—
1 000	10^{-4}	108	25	10^{-4}	— 9,2	— 39,4

* extrapolé.

2) InSb a été étudié de 785 à 1 045 °K dans un creuset en graphite. Cette substance se décompose d'une façon analogue à la précédente. L'étude de l'intensité ionique de In et Sb en fonction de la température révèle que le coefficient de température de ces intensités est grand en dessous de la tempéra-

(*) Remarquons que ce raisonnement implique que la probabilité de formation de P^+ à partir de P_2 et de P_4 n'est pas trop différente.

ture de fusion (798 °K) ([9]), mais du même ordre de grandeur que la chaleur latente d'évaporation des deux éléments purs au-dessus du point de fusion. Quelques données thermodynamiques de ce composé sont résumés dans le tableau IV.

sujet des ions As_4^+ et As_2^+ car l'augmentation du rapport des intensités ioniques avec la température est faible. Cependant la dépendance des intensités ioniques de l'énergie des électrons au-dessus de GaAs d'une part et de As métallique d'autre part (fig. 4

TABLEAU IV

Énergie de dissociation ΔH^0_{298} (Sb_2 — Sb_2)kcal/mole *et énergie libre de formation* (ΔF^0_fkcal/mole) de InSb *liquide à partir de* In *et* Sb *liquide.*

T °K	$p(Sb)_4$	$p(Sb_4)$	K.10⁷	$\Delta(F^o - H_{298})/T$	$\Delta H^o_{298}(Sb_2 - Sb_2)$	$p'(Sb_4)$	ΔF^0_f
—	atm	atm	atm			atm	kcal/mole
930	$6{,}3.10^{-7}$	$5{,}2.10^{-7}$	7,6	37,23	60,7	$2{,}1.10^{-4}$)	— 2,8

3) GaAs a été étudié entre 950 et 1 200 °K en utilisant un creuset en graphite. Dès les plus basses températures, GaAs se décompose et il n'apparaît en phase gazeuse que les ions Ga^+ et As^+_4, As^+_2, As^+ et As^+_3. Le tableau V donne à titre d'exemple les

TABLEAU V

Intensité des ions As_4^+, As_3^+, As_2^+ et As^+ *observés au-dessus de* GaAs *(en unit. arbit. approx.* 10^{-15} *amp.* *Energie des électrons* 70 *e.v.* — *Intensité* 30 μ A.

T °K	I(As⁺)	I(As₄⁺)	I(As₃⁺)	I(As₂⁺)
—	—	—	—	—
1 047	1 080	102	855	270
1 090	7 750	695	5 400	1 785

intensités ioniques trouvées à deux températures. Il semble probable que les ions As^+_3 et As^+ résultent

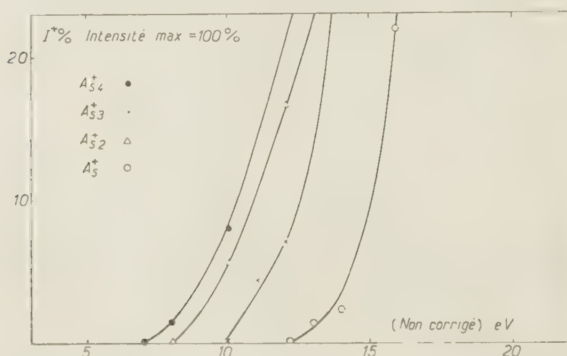


Fig. 4. — Potentiels d'apparition des espèces As_4^+, As_3^+, As_2^+ et As^+ dans la vapeur au-dessus de GaAs.

d'une fragmentation par collisions électroniques des molécules As_4 et As_2, mais il n'est pas possible d'employer le même argument que dans le cas de InP au

et 5) montre clairement que As^+_4 et As^+_2 sont essentiellement des ions primaires tandis que les autres ions sont des fragments. Du reste les tableaux V, V*a* et VI montrent que le rapport des intensités ioniques de As^+_2 et As^+_4 varie de 0,6 et 0,8 environ au-dessus de GaAs, tandis que le rapport au-dessus de As est de 0,15 pour une énergie électronique de 80 e.v.

L'ensemble de nos résultats sur GaAs est représenté dans les figures 6 et 7 sous la forme log $I^+T = f(1/T)$ ainsi que dans le tableau VI en nous servant de $1{,}2.10^{-13}$ et $0{,}6.10^{-13}$ respectivement comme facteur de proportionalité entre I^+T et p pour As^+_2 et As^+_4.

Cela conduit à une énergie de dissociation :

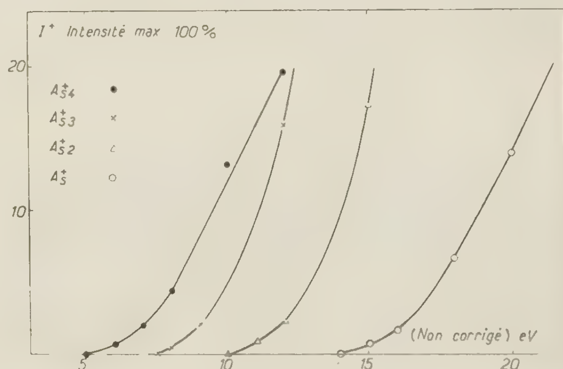


Fig. 5. — Potentiels d'apparition des mêmes espèces que dans la fig. 4 dans la phase vapeur au-dessus de As (solide).

$\Delta H_{1090} = + 70.2$ kcal/mole et $\Delta H^0_{293} = + 71.8$ kcal/mole pour la réaction As ⇌ $2As_2$. D'autre part à partir de la pente de log $I^+T = f(1/T)$ on trouve par

TABLEAU V*a*.

Intensité relative des ions As^+, As^+_2, As^+_3, *au-dessus de* GaAs.

T °K	I(As⁺)/I(As⁺₄)	I(As⁺)/(I(As⁺₂) + I(As⁺₄)	I(AS⁺₃)/I(As⁺₄)
—	—	—	—
1 047	1,33	0,141	0,9005
1 090	1,49	0,139	0,089

la méthode des moindres carrés pour As^+_4

$$\log I^+T = -(18100 \pm 1600)/T + 23.53 \qquad (7)$$

et pour As^+_2

$$\log I^+T = -(18609 \pm 1100)/T + 23.94 \qquad (8)$$

De là on obtiendrait pour l'énergie de dissociation

$$\Delta H^0_{1090} = +\ 87.5 \pm 19 \text{ kcal}$$

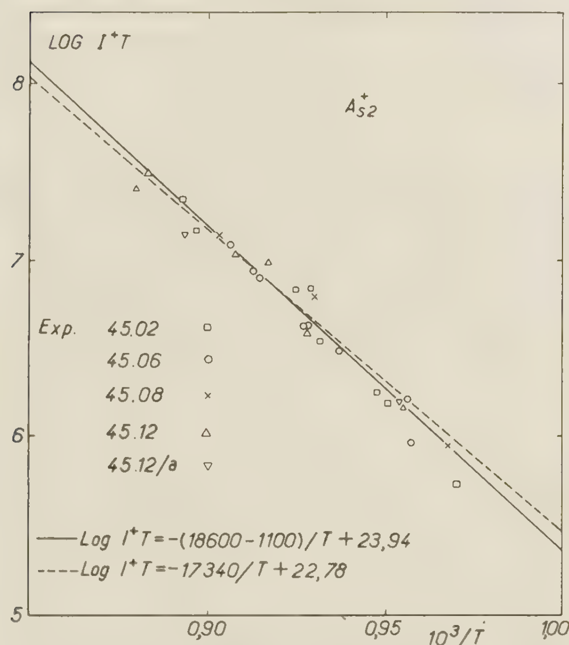


Fig. 6. — Pression partielle de As_2 résultant de la décomposition de GaAs; log I^+T est proportionel à la pression partielle.

obtenue par la méthode de la pente n'est pas satisfaisante. Du reste, des équations légèrement différentes de (7) et (8), sont apparamment (voir fig. 6 et 7) en accord très satisfaisant avec les points expérimentaux tout en donnant pour ΔH^o_T la même valeur que la méthode de l'entropie absolue. Par ailleurs les équations (9) et (10)

$$\log I^+T = -19320/T + 24{,}66 \qquad (9)$$
$$\log I^+T = -17340/T + 22{,}78 \qquad (10)$$

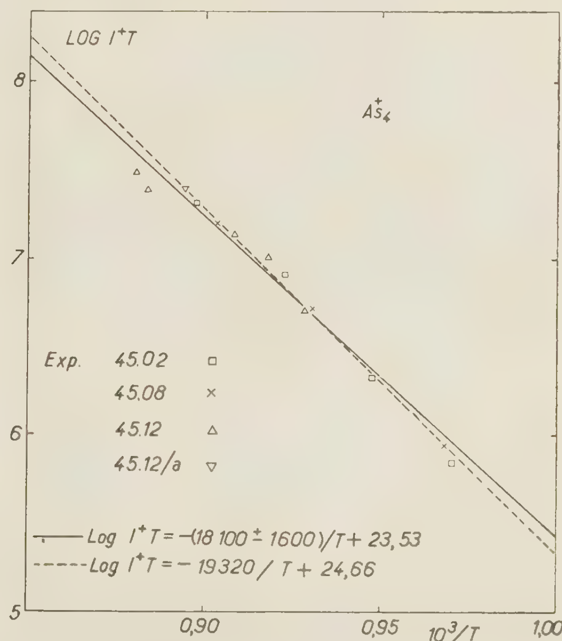


Fig. 7. — Même représentation que dans la fig. 6, pour As_4.

On voit ici que malgré le grand nombre de points et l'apparente bonne concordance, à cause du petit intervalle de température accessible, la précision conduisent à la valeur $\Delta S = 38$ u.e. en accord satisfaisant avec les données de la littérature ([35]) tandis que (7) et (8) conduisant à la valeur $\Delta S = 54$

TABLEAU VI.

Energie de dissociation ΔH^o ($As_2 - As_2$).

T °K	$p(As_2)$atm 10^7	$p(As_4)$atm 10^7	log K	Δs^o	$\Delta(F^o - H^o_{298})/T$	ΔH^0_T	ΔH^0_{289}
—	—	—	—	—	—	—	—
1 031	1,07	0,75	— 6,81	37,0	38,4	70,3	71,7
1 047	1,12	0,71	— 6,75	36,9	38,3	71,0	72,5
1 056	3,55	2,17	— 6,29	36,9	38,3	69,4	70,9
1 074	6,44	4,47	— 6,03	36,9	38,3	69,2	70,7
1 077	2,88	2,53	— 6,48	36,9	38,3	71,6	73,1
1 090	7,10	5,09	— 6,01	36,8	38,3	70,3	71,8
1 103	7,69	6,51	— 6,04	36,8	38,2	71,0	72,5
1 115	27,9	20,4	— 5,42	36,8	38,3	68,7	70,3
1 132	21,7	11,73	— 5,37	36,8	38,2	38,5	71,1
1 136	17,75	14,45	— 5,66	36,8	38,2	71,3	72,9
						$+\ \Delta H^0_{298} =$	71,8

u.e. A partir de ces équations, on a calculé (tab. VII) l'énergie libre, la chaleur de formation et l'entropie de GaAs. Les états standards sont le solide pour GaAs, le liquide pour Ga et le gaz diatomique parfait à une pression d'une atmosphère pour As_2; les entropies, et les valeurs (H_T — H_0) sont prises de ([35]).

TABLEAU VII

*Énergie libre, chaleur de formation *, énergie de cohésion ** et entropie de* GaAs.

T	$p(As_4)$atm***	$\Delta F^0_{ev}(As_4)$ kcal/mole	S^0(GaAs) u.e.	ΔF^0_f(GaAs) kcal/mole	ΔH^0_f(GaAs) kcal/mole	E_T kcal/mole
—	—	—	—	—	—	—
1 081	6,44 10^{-7}	7,96	34,4	— 15,34	— 39,67	— 158,9

* état standard : Ga (liquide), As_2 (gaz).
** état standard : Ga (gaz), As_2 (gaz).
*** valeur interpolée en utilisant l'équation (9).

4) CdSe a été étudié entre 750 et 950 °K en utilisant des électrons de 70 e.v. L'ion Se^+ est essentiellement un fragment formé de la molécule Se_2. Nous avons résumé dans le tableau VIII la pression partielle approximative de Cd et de Se_2 au-dessus de CdSe; ce tableau donne également l'énergie libre de formation de CdSe, l'état standard étant Cd liquide Se liquide et CdSe solide.

TABLEAU VIII

Energie libre de formation de CdSe.

T °K	p(Cd)atm au-dessus de CdSe	p'(Cd)atm au-dessus de Cd(35)	$p(Se_2)$atm au-dessus de CdSe	$p'(Se_2)$atm au-dessus de Se(35)	ΔF^0(CdSe) kcal/mole
—	—	—	—	—	—
750	3.10^{-7}	$1.1.10^{-2}$	2.10^{-7}	$2,9,10^{-2}$	— 24.3
800	3.10^{-7}	$3.3.10^{-2}$	5.10^{-7}	$9.4.10^{-2}$	— 27.0

5) CdTe a été étudié entre 780 et 920 °K. Les pressions partielles de Te_2 et Cd sont données dans le tableau IX qui donne également l'énergie libre de formation de CdTe à l'état standard à partir de l'état standard de Cd liquide et Te liquide ([35]).

TABLEAU IX

Energie libre de formation de CdTe.

T °K	$p(Te_2)$ au-dessus de CdTe atm	$p'(Te_2)$ au-dessus de Te (35)atm	RT $\ln p(Te_2)/p'(Te_2)$ kcal/mole
—	—	—	—
780	$2.2.10^{-7}$	10^{-3}	— 13.0
800	4.10^{-7}	$1.4.10^{-3}$	— 13.0
820	8.10^{-7}	$2.3.10^{-3}$	— 13.0
840	$1.5.10^{-6}$	$3.7.10^{-3}$	— 13.0
860	$2.7.10^{-6}$	$5.3.10^{-3}$	— 12.9
880	4.10^{-6}	$7.9.10^{-3}$	— 13.2
900	$7.5.10^{-6}$	$1.3.10^{-2}$	— 13.2
T °K	p(Cd) au-dessus de CdTe atm	p'(Cd) au-dessus de Cd(35)atm	RT $\ln p(Cd)/p'(Cd_2)$ kcal/mole
—	—	—	—
780	3.10^{-7}	$2.1.10^{-2}$	— 17.3
800	5.10^{-7}	$3.3.10^{-2}$	— 17.7
820	9.10^{-7}	$4.9.10^{-2}$	— 17.7
840	$1.5.10^{-6}$	$7.3.10^{-2}$	— 18,0

ΔF^0_f = RT ln $p(Cd)/p'(Cd)$ + 1/2 RT ln $p(Te_2)/p'(Te_2)$ = — (17,7 + 6,5) = — 24.2 kcal/mole à 800° K.

Discussion.

1) *Mécanisme d'évaporaiton.*

Alors que des mesures de densité des phases gazeuses du phosphore ([37, 38]) et de l'arsenic ([38]) ont montré que les molécules prédominantes sont P_4 et As_4, la nature de la particule primaire lors de la sublimation de ces éléments n'est pas connue. Melville et Gray ([39]) ont les premiers attiré l'attention sur la vitesse d'évaporation très faible du phosphore rouge et émis l'hypothèse que la molécule qui sublime du réseau est P_2, l'équilibre P_4 — P_2 étant rétabli en phase gazeuse. Cette hypothèse explique alors l'existance d'un coefficient de condensation très faible. D'une façon analogue, il résulterait de la mesure ([40]) du moment transmis lors de l'évaporation, que la molécule quittant l'arsenic est très probablement As_2. Des mesures qualitatives par

spectrométrie de masse ([41]) du phosphore rouge, effectuées avec des électrons de 70 e.v., mettent en évidence les ions P^+_4, P^+_3, P^+_2 et P^+, mais ne permettent pas de tirer de conclusions quant à la composition de la phase gazeuse. Les mesures de KANE et REYNOLDS ([26]), effectuées avec des électrons d'énergie variable et faites tant sous évaporation libre qu'à l'équilibre tendent à montrer que pour le phosphore rouge et pour l'arsenic, la molécule primaire lors de la sublimation est P_4 et As_4. Au cours du présent travail, les molécules P_4 et P_2, As_4 et As_2 ont été observées et ceci dans des conditions qui ne correspondaient certainement pas à une cellule de Knudsen parfaite. Il convient cependant de remarquer que la vaste majorité des molécules qui s'évaporent de la surface des petits cristaux dont nos creusets étaient remplis ont subi des centaines, sinon des milliers de collisions avec la surface des cristaux avant de quitter le creuset. Nous ne pouvons par conséquent pas trancher la question, si les équilibres, dont il est question, s'établissent au moment même de l'évaporation ou dans des collisions ultérieures. Il résulte clairement de la variation systématique du rapport des intensités des ions P^+_4 et P^+_2, de même que de la comparaison des potentiels d'apparition des ions P^+_4 et P^+_2 obtenus ici et ceux observés au-dessus du phosphore rouge ([26]), que les ions P^+_4 et P^+_2 sont des ions parents correspondants aux molécules P_4 et P_2. De plus, l'hypothèse faite ici, selon laquelle ces molécules sont en équilibre thermodynamique, conduit à une valeur de l'énergie de dissociation de la molécule P_4 en bon accord avec les données de la littérature (voir tableau X).

TABLEAU X

Energies de dissociation des molécules du groupe V *en* kcal *par mole à* 298 °K, *mesurées dans ce travail, comparées aux données de la littérature* (35).

	ce travail	littérature
	—	—
$D(P_4 — P_2)$	55,7 ± 0,5	54,43
$D(As_2 — Sb_2)$	71,8 ± 0,5	> 61,5
$D(AS_2 — Sb_2)$	60,7 ± 0,5	63,8

Dans le cas des molécules As_4 — As_2, la comparaison des potentiels d'apparition au-dessus de GaAs et de l'arsenic permet d'attribuer les ions As^+_2 observés au-dessus de GaAs à la molécule As_2. Les potentiels d'apparition mesurés au-dessus de l'arsenic confirment entièrement ceux de KANE et REYNOLDS ([26]) et indiquent que l'espèce prédominante qui sublime de l'arsenic est As_4. L'énergie de dissociation de la molécule As_4 calculée, supposant que les intensités des ions As^+_4 et As^+_2 sont proportionnelles aux pressions partielles des molécules As_4 et As_2 est cependant notablement plus élevée que la valeur résultant des chaleurs d'évaporation données par STULL et SINKE ([35]); il convient cependant de remarquer que ces auteurs choisissent pour la chaleur d'évaporation de As_2 une valeur qui représente une limite inférieure : la valeur de D (As_2 — As_2) qui en résulte est donc aussi une valeur minimum. Cette énergie de dissociation pourrait d'ailleurs également être obtenue à partir de mesures précises du potentiel d'ionisation et d'apparition de l'ion As^+_2.

Une discussion plus détaillée de cette éventuelle discordance sera faite lorsque des mesures de l'énergie de dissociation auront été obtenues à l'aide du composé InAs où l'on peut espérer observer une variation du rapport As_4/As_2 avec la température, pour des raisons que nous discuterons plus bas.

Aux plus hautes températures rencontrées dans le présent travail, les ions In^+ et Ga^+ sont observés correspondants à l'évaporation des métaux In et Ga, résultant de la décomposition des composés. L'ordre de grandeur de l'intensité correspond à celle que l'on observerait pour les métaux purs, mais il n'est pas possible de déduire des conclusions concernant la solubilité des composés dans les métaux.

Les ions correspondants à des molécules In_xP_y ou Ga_xAs_y ne sont pas observés. De telles molécules existent probablement, étant isoélectroniques avec les molécules polyatomiques connues dans le groupe IVB. La molécule BN est d'ailleurs connue par spectroscopie, de même que CdSe et CdTe. Cependant, même si l'énergie de dissociation était du même ordre de grandeur que celle des molécules du groupe IVB, la pression partielle de ces espèces moléculaires serait trop faible que pour être observée dans le présent montage, où la pression totale maximum est de l'ordre de 10^{-2} mm.

Il résulte de l'ensemble de nos observations qu'au cours de l'évaporation la phase condensée s'appauvrit en constituant du groupe V. Malgré cela, la tension de vapeur du composé III-V reste longtemps constante, sinon il n'eut pas été possible d'obtenir des valeurs reproductibles pour ces tensions de vapeur et pour l'équilibre des molécules bi- et tétra-atomiques. Ceci a été démontré notamment par l'évaporation complète d'un échantillon pesé de GaAs comme discuté précédemment. Les conclusions que l'on peut en déduire concernant la solubilité mutuelle des éléments du groupe III et des composés III-V seront discutées dans le paragraphe suivant. L'appauvrissement du composé en constituant du groupe V rend ce composé rapidement non stoechiométrique, ce qui limite ses applications techniques et rend sa préparation et purification malaisée ([6]).

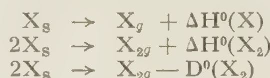
2) *Propriétés thermodynamiques des composés* III-V *et* II-VI.

Le calcul des propriétés thermodynamiques des composés étudiés est basé sur deux hypothèses : *a*) équilibre entre le solide et la phase gazeuse et équilibre thermodynamique en phase gazeuse. Cette

hypothèse a été discutée plus haut; *b*) une réaction de dissolution du type $InP_s + In_l \rightarrow In_xP_y$ est négligeable. Cette seconde hypothèse est vérifiée dans le cas de GaAs par la constance de la pression des molécules As_4 et As_2 au cours du temps, de même que par le fait que la courbe de tension de vapeur sous forme $\log p = f(1/T)$ donne une droite. Dans le cas de InP, cette hypothèse est de plus vérifiée par l'étude du diagramme d'état et de la solubilité par diffraction aux rayons X ([40]).

La variation du rapport dimère, monomère ou tétramère, dimère avec la température, au-dessus d'une phase condensée est reliée à la chaleur d'évaporation par la relation thermodynamique suivante.

Soient X_g et X_{2g} le monomère et le dimère, X_s la phase condensée, $D^0(X_2)$ l'énergie de dissociation du dimère, ΔH^0 (X) la chaleur d'évaporation du monomère et $\Delta H^0(X_2)$ celle du dimère, nous aurons :



$$X_S \rightarrow X_g + \Delta H^0(X)$$
$$2X_S \rightarrow X_{2g} + \Delta H^0(X_2)$$
$$2X_S \rightarrow X_{2g} - D^0(X_2)$$

et

$$D^0(X_2) = 2\Delta H^0(X) - \Delta H^0(X_2)$$

Les relations de CLAUSIUS-CLAPEYRON et de Van't HOFF peuvent être combinées pour donner

$$d\ln[p(X_2)/p(X)]/d(1/T) = (D^0(X_2) - \Delta H^0(X))/R \qquad (11)$$

par conséquent pour $D^0(X_2) > \Delta H^0(X)$, le rapport $p(X_2)/p(X)$ diminue avec la température, pour $D^0(X_2) = \Delta H^0(X)$ il reste constant, pour $D^0(X_2) < \Delta H^0(X)$ il croît avec la température.

Si un monomère et un dimère s'évaporent d'un composé $(AX)_s$ et s'il n'y a pas de réactions secondaires entre le composé et les produits de décomposition on remplace dans (11) la chaleur d'évaporation $\Delta H^0(X)$ par $-\Delta H_f^0(AX)$. $\Delta H_f^0(AX)_s$ est la chaleur de formation du composé solide à partir de A et du monomère X, ce dernier étant en phase gazeuse. En choisissant convenablement le composé, on peut avoir

$$D^0(X_2) < -\Delta H_f^0(AX)_S \qquad (12)$$

bien que

$$D^0(X_2) > \Delta H^0(X) \qquad (13)$$

pour un équilibre dimère-tétramère, la définition de ΔH^0 est analogue à celle utilisée dans le tableau III ΔH_f^0 (X_2) étant la chaleur d'évaporation du dimère et on doit remplacer (12) et (13) par

$$D^0(X_2 - X_2) \leqslant -2\Delta H^0_f(AX)_S \qquad (12')$$

et

$$D^0(X_2 - X_2) > \Delta H^0(X_2) \qquad (13')$$

Pour les rapports As_2/As_4 et P_2/P_4 évaporés de As et du phosphore rouge ou bien de InP et GaAs on a

$$\Delta H(P_2) = 34 \text{ kcal} < D^0(P_2 - P_2) = 55 \text{ kcal} < -2\Delta Hf(\text{InP}) = 78.8 \text{ kcal}$$
$$\Delta H(As_2) = 46 \text{ kcal} < D^0(As_2 - As_2) = 71 \text{ kcal} \leqslant -2\Delta Hf(\text{GaAs}) = 79.3 \text{ kcal}$$

Ces relations permettent du reste de mesurer ΔH_f^0, si on peut mesurer $p(X_2)/p(X)$ avec une précision suffisante en fonction de la température.

Le tableau XI résume les propriétés thermodynamiques des composés III-V et II-VI. Il est intéressant de remarquer que l'entropie S(GaAs) = 34,4 u.e. à 1 000 °K est à peu de chose près égale à 2S(Ge) = 34.4 u.e.; la même relation s'applique pour S(CdTe) = 22,2 u.e. et $2S(Sn_{gris})$ = 21,4 u.e. (à 298 °K) et S(InP) = 25 u.e. et 2S(Si) = 23,7 u.e.(à 1 000 °K).

TABLEAU XI

Energie libre (ΔF°), *chaleur de formation* (ΔH°) *et entropie* (S°) *des composés* III-V *et* II-VI.

Les états standards pour les éléments sont :

1.	Ga	liq.	As_2	gaz.	7.	In	liq.	Sb liq.
2.	In	liq.	P_2	gaz.	8.10	Cd	sol.	Se sol.
3,4	In	sol.	Sb	sol.				Te sol.
5,6	In	liq.	Sb	sol.	9.11	Cd	liq.	Se liq.
								Te liq.

Composé	Température °K	ΔF° kcal/mole.	ΔH° kcal/mole	S° cal. degré/mole	Ref.
1. GaAs	1 080	— 15.3 ± 0.5	— 39.7 ± 1	34.4 ± 1	
2. InP	1 000	— 9.2 ± 0,5	— 39.4 ± 0.5	25 ± 1	
3. InSb	298	— 6.04 ± 0.6 — 5.76 ± 0.36	— 6.94 ± 0.22	20.4 ± 06	42
4.	298		— 7.8 ± 0.3		43
5.	723		— 8.64		44
6.	798	— 3.62 ± 0.40			42
7.	930	— 2.8 ± 1			
8. CdSe	298		— 25 ± 4		43
9.	750	— 24. 3 ± 1			
10. CdTe	298		— 24.5 ± 0.5	22.2 ± 1	43
11.	800	— 24. 2 ± 1			

Les figures 8 et 9 donnent une comparaison entre les pressions totales obtenues en extrapolant nos données et celles indiquées dans la littérature. L'accord peut être considéré comme satisfaisant

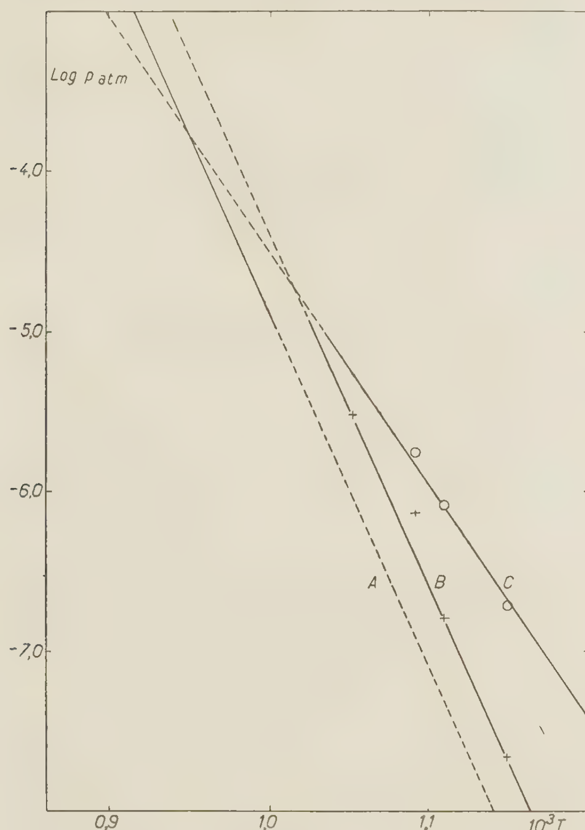


Fig. 8. — Pression de décomposition de InP; A d'après les mesures de Weisser (36); B et C d'après nos mesures pour P_4 et P_2 respectivement. —— mesuré, ----- calculé.

Remerciements

C'est avec un grand plaisir que nous exprimons nos remerciements au Dr. R.E. Honig (RCA, Princeton) de l'aide appréciable qu'il nous a apportée notamment dans la construction et la mise au point de l'appareil. Nous remercions également Mlle I. Sugar et M.M. Jeunehomme pour l'aide dans l'exécution de quelques expériences, M. S. Dewaerts pour la construction des appareillages électroniques et MM. J. Contempré et A. Vanden Berghe pour les constructions mécaniques.

Nous remercions le Professeur M.B. Bever (M.I.T., Cambridge, Mass) pour avoir bien voulu nous communiquer ses résultats avant la publication.

Nous remercions également le Comité Belge de Spectrométrie de Masse et le European Office Air Research and Development Command pour l'aide matérielle apportée.

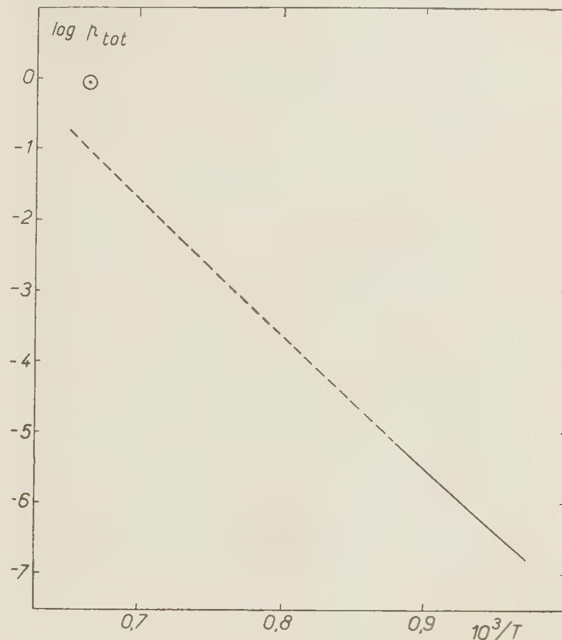


Fig. 9. — Pression totale de décomposition de GaAs d'après les figures 6 et 7 et le tableau VI. ⊙, mesuré par Boomgaard et Schol (Philips Res. Rep. 1957, **12**, 127.)

BIBLIOGRAPHIE

(1) J. Drowart et R. E. Honig. — *J. Chem. Phys.*, 1956, **25**; 581, *J. Phys., Chem*, 1957, **61**, 980, R. E. Honig. — *J. Chem. Phys.*, 1953, **21**, 573; 1954, **22**, 126, 1610; *Anal. Chem.*, 1530, **25**, 1954; W. A. Chupka et M. G. Inghram. — *J. Chem. Phys.*, 1953, **21**, **371**, 1313; *J. Phys. Chem.*, 1955, **59**, 100; M. G. Inghram, W. A. Chupka et J. Berkowitz. — *Mémoires Soc. R.*, Liége, 4e série, 1957, **18**, 513; pour une revue plus complète voir J. Drowart. — *Ind. Chim. Belg.*, à publier)

(2) L. Brewer et J. S. Kane. — *J. Phys. Chem.*, 1955, **59**, 105.

(3) H. Mayer. — *Z. Phys.*, 1931, **49**, 504; M. Volmer. — *Z. Phys. Chem. Bodenstein Festband.*, 1931, 863; K. Neumann et E. Volker. — *Z. Phys. Chem.*, (A) 1932, 161, 33; G. Wessel. — *Z. Phys.*, 1951, **130**, 539; A. W. Searcy et R. D. Freeman. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1954, **76**, 5229; M. Yoshiyama. — *J. Chem. Soc. Japan.*, 1941, **62**, 204; M. D. Scheer. — *J. Phys. Chem.*, 1957, **61**, 1184.

(4) F. Metzger et E. Miescher. — *Helv. Phys. Acta*, 1943, **16**, 205, 323; A. H. Weber et S. G. Platenberg. — *Phys. Rev.*, 1946, **69**, 649.

(5) C. C. KO. — *J. Franklin. Inst.*, 1934, **217**, 173; I. F. Zartmann. — *Phys. Rev.*, 1931, **37**, 382. — R. C. Miller et P. Kush. — *Phys., Rev.*, 1955, **99**, 1314. — *J. Chem. Phys.*, 1956, **25**, 860

(6) A. Leu. — *Z. Phys.*, 1928, **49**, 504; A. Leu et R. Fraser. — *Z. Phys.*, 1926, 49, 498.
(7) Voir H. Sponer. — *Annual. Rev. Phys. Chem.*, 1955, **6**, 193; G. Herzberg. — *Spectra of Diatomic Molecules, van Nostrand N.Y.* 1950; A. G. Gaydon. — *Dissociation Energies*, Chapman et Hall, Londres, 1953.
(8) Z. G. Pinsker. — *Electron Diffraction, Butterworths Publications*, London, 1953; M. H. Pirenne. — *The Diffraction of X Rays and Electrons by Free Molecules*, Cambridge University Press, 1946; R. L. Maxwell. — *J. Opt. Soc. Amer.*, 1940, 30, 374.
(9) H. Welker et H. Weiss. — *Solid. State Physics*, vol. 3, p. 1, *Academic, Press*, New-York, 1956.
(10) T. L. Cottrell. — *The Strengths of Chemical Bonds, Butterworths*, London, 1954.
(11) Type CH 3 de la firme Atlaswerke à Brème, 1952.
(12) R. E. Honig et J. Drowart. — *Technical Note* 1, E.O.A. R.D.C., AF 61, 514-868.
(13) J. Drowart, P. Goldfinger et R. Vansteenwinkel. — *J. Sci., Inst.*, 1957, **34**, 248.
(14) Becker, Doernenburg et Walcher. — *Z. angew. Phys.*, 1950, 6, 261. — G. W. Hees, W. Eaton et L. Lech. — *Symposium on High Vacuum, Commitee on Vacuum Technique*, octobre 1955.
(15) A. O. Nier. — *Rev. Sc. Instr.*, 1947, **18**, 398.
(16) R. E. Honig. — *Anal. Chem.*, 1953, **25**, 1530.
(17) R. E. Honig. — *Communication personnelle.*
(18) L. A. Dubrige et H. B. Brown. — *Rev. Sc. Instr.*, 1953, 4, 532.
(19) M. Ackerman, J. Drowart, P. Goldinfger et M. Jeunehomme. — *J. Chem. Phys.*, 1957, **26**, 978; *3d Int. Conf. on ionisation phenomena in gases.* Venise, 1957.
(20) R. E. Honig. — *J. Chem. Phys.*, 1954, **22**, 1610.
(21) W. A. Chupka et M. G. Inghram. — *J. Phys. Chem.*, **59**, 1955, 100.
(22) A. O. Nier. — *Phys. Rev.*, 1938, **53**, 282.
(23) G. H. Palmer et K. L. Aitken. — *J. Sc. Intr.*, 1953, 30, 314.
(24) S. Antkiw et V. H. Dibeler. — *J. Chem. Phys.*, 1953, **21**, 1890.
(25) I. Pelchowitch. — *Philips Res. Rep.*, 1954, **9**, 42.
(26) J. S. Kane et J. H. Reynolds. — *J. Chem. Phys.*, 1956, **25**, 342.
(27) W. Walcher. — *Zs. f. Phys.*, 1954, **122**, 62.
(28) G. Koehl. — *Zs. Naturf*, 9154, **9 A**, 913.
(29) Yu. V. Kornev et E. Z. Vintaikin. — *Zhur. Fiz. Khim.*, 1956, **30**, 1540.
(30) I. Esterman. — *Rev. Mod. Phys.*, 1946, **18**, 300.
(31) E. Ewald et H. Hinterberger. — *Methoden und Anwendungen der Massen-spektroskopie Verlag. Chemie GMBH. Weinheim/Bergstrasse*, 1953.
(32) R. G. J. Fraser. — *Molecular Rays*, Cambridge, *R*, 1931, p. 15; K. F. Smith. — *Molecular Beams, Methuen*, 1955.
(33) J. W. Otvos et D. F. Stevenson. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1956, **78**, 546.
(34) J. Bomal non publié.
(35) D. R. Stull et C. G. Sinke. — « Thermodynamic Properties of the Elements », A. C. S. Washington D. C. 1956.
(36) K. Weiser. — *J. Phys. Chem.*, 1957, 61, 513.
(37) A. Stock, G. Gibson et E. Stama. — *Ber.*, 1912, **45**, 3527.
(38) G. Preuner et I. Brockmöller. — *Z. Phys. Chem.*, 1912, **81**, 129.
(39) H. Melville et S. Cray. — *Trans. Faraday. Soc.*, 1936, **32**, 1026.
(40) M. Schafer et K. Weiser. — *J. Phys. Chem.*, 1957, **61**, 1424.
(41) L. Kerwin. — *Can. J. Phys.*, 1954, **32**, 757.
(42) W. F. Schottky et M. B. Bever. — *Acta Metall.* 1958, **6**, 320.
(43) O. Kubaschewski et E. Ll. Evans. — *Metallurgical Thermochemistry*, Pergamon Press, London, 1956.
(44) O. J. Kleppa. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1955, **77**, 897.

N° 48. — ÉTUDE DE L'EFFET SORET DANS LES SOLUTIONS IONIQUES

II. — Considérations théoriques.

III. — Partie expérimentale.

par Jacques CHANU.

[*Laboratoire de Physique Appliquée du Muséum.*]

(*Manuscrit reçu le* 22.5.58.)

SOMMAIRE

L'étude théorique des phénomènes de thermodiffusion dans les électrolytes est justifiable de plusieurs points de vue dont quelques-uns sont brièvement indiqués. L'étude expérimentale appliquée aux solutions de chlorures alcalins et alcalino-terreux a été effectuée à l'aide de montages permettant la mesure simultanée des coefficients Soret et des potentiels de thermodiffusion.

Si les phénomènes de diffusion traduisent les propriétés de la matière à l'échelle moléculaire, c'est surtout par les variations de certains paramètres macroscopiques qu'expérimentalement ils sont le plus directement accessibles. Toute théorie complète devrait tenir compte de ce double aspect. La thermodynamique ne peut certes, à elle seule, conduire à une explication des mécanismes intimes. Mais pour l'instant encore, la situation n'est guère plus favorable dans les théories moléculaires, d'ailleurs riches de promesses, spécialement dans le domaine très complexe des solutions électrolytiques (1).

Notre but ici est de justifier très sommairement, moyennant certaines hypothèses, quelques relations fonctionnelles entre les » manifestations de la diffusion » : migration de matière, potentiels de diffusion et les » causes responsables » : gradients de titre, de température. Nous tenterons par la suite d'obtenir une interprétation « plus serrée » des résultats expérimentaux fournis par l'étude de l'Effet Soret pur (2, 3) dans les solutions aqueuses de quelques électrolytes forts (chlorures alcalins et alcalino-terreux).

Théories thermodynamiques.

Parmi celles-ci une place particulière doit être faite aux thermodynamiques des phénomènes irréversibles englobant l'ensemble des processus diffusionnels et qui utilisent les relations d'Onsager (*).

Ces dernières d'une grande généralité utilisent le concept de la réversibilité microscopique (c'est-à-dire au fond une réversibilité par rapport à la variable temps des mouvements particulaires) et intéressent les coefficients phénoménologiques intervenant dans les relations linéaires liant les flux aux forces généralisées. Sous forme tensorielle générale, elles s'écrivent :

$$L_{ik} = L_{ki}^{+} \qquad (1)$$

où + désigne le transposé. Pour un milieu isotrope tel que ceux envisagés ici, les coefficients deviennent des scalaires multiples du tenseur unité (**)

La possibilité d'exprimer linéairement les flux en fonction des forces où l'inverse restreint l'application des raisonnements à des états qui demeurent suffisamment proches (voisins) de l'équilibre. C'est à ce prix que l'équation fondamentale de Gibbs pour un système à N constituants ($k = 1, 2 \ldots N$) :

$$T \frac{ds}{dt} = \frac{du}{dt} + p \frac{dv}{dt} - \Sigma_k \mu_k \frac{dc_k}{dt} \qquad (2)$$

écrite sous forme locale et dérivée par rapport au temps reste valable (***). Une confirmation en a

(*) On trouvera une brève introduction à ces considérations dans (4). Des développements importants de ces questions ont été donnés à diverses reprises par de nombreux auteurs. Cf., notamment de Groot (5), Prigogine (6), Callen (7), Hirschfelder, Curtiss, Bird (8). Signalons également les travaux récents de Popoff (9), Gibert (10), Peneloux (11), Dode (12).

(**) La structure des relations (1) en fonction de considérations de parité sur les variables d'état décrivant l'état microscopique du système a été spécialement étudiée par Casimir (13) et Tellegen (14).

(***) On reconnaît dans cette expression l'entropie (s), l'énergie interne (u) le volume (v) par unité de masse, la pression (p), la température thermodynamique (T), le potentiel chimique massique μ^k, le titre massique $c_k = \rho_k / \Sigma_k \rho_k$ du kième constituant de densité massique ρ_k.

été donnée par PRIGOGINE ([15]) en ne retenant que les deux premières approximations de la fonction de distribution des vitesses dans la théorie cinétique des gaz suivant le modèle de CHAPMAN-ENSKOG.

Le caractère irréversible de l'évolution du système trouve son expression lorsqu'on forme le bilan entropique, dans la production positive d'entropie. Celle-ci, réduite aux seuls termes de diffusion dans un système à N constituants s'exprime en autres par la forme quadratique :

$$T\sigma_d = \overline{J}_q . \overline{X}_u + \Sigma_k{}^N \overline{J}^0{}_k . \overline{X}_k \quad (3)$$

où

$$\overline{X}_u = -(\text{grad } T)/T \qquad \overline{X}_k = \overline{F}_k - (\text{grad } \mu_k)_{T,p} \quad (4)$$

(F_k force extérieure par unité de masse relative au constituant k),

$$\overline{J}^0{}_k = \rho_k(\overline{v}_k - \overline{v}) \quad (5)$$

définit le flux massique de k de vitesse $\overline{v}_k$ par rapport à la vitesse $\overline{v}$ du centre de gravité O de l'élément de volume et

$$\overline{J}_q = \overline{J}_q{}^0 - \Sigma_k{}^N h_k \overline{J}^0{}_k \quad (h_k \text{ enthalpie massique de } k) \quad (6)$$

un flux de chaleur invariant dans certaines conditions vis-à-vis de la définition retenue pour les flux de matière (flux de chaleur réduit) tandis que $\overline{J}^0{}_q$ désigne le flux calorifique mesurable en O.

On peut alors, à partir de (éq. 3) écrire les relations linéaires suivantes en introduisant les coefficients phénoménologiques soumis aux relations d'Onsager

$$\begin{aligned} \overline{J}_1{}^0 &= \Sigma^N{}_k L_{ik} \overline{X}_k + L_{iu} \overline{X}_u \\ \overline{J}_q &= \Sigma^N{}_i L_{ui} \overline{X}_i + L_{uu} \overline{X}_u \end{aligned} \qquad (i, k = 1, ...N) \quad (7)$$

On remarquera que certains effets, tels la viscosité les réactions chimiques, générateurs d'irréversibilité n'interviennent pas directement dans les expressions des flux vectoriels ci-dessus. C'est qu'en réalité dans les milieux isotropes, les couplages entre tenseurs de parités différentes ne peuvent être retenus. L'application du principe de symétrie de CURIE en apporte d'ailleurs une confirmation ([5, 6]).

Un développement analogue à celui suivi par de GROOT conduit aux quantités de transfert. En posant :

$$L_{iu} = \Sigma^N{}_k L_{ik} Q_k \quad (8)$$

on introduit les « chaleurs de transfert réduites » identifiables à celles d'EASTMAN. Mais la définition des flux de matière (éq. 5) implique la condition :

$$\Sigma^N{}_k \overline{J}^0{}_k = 0 \quad (9)$$

qui, amenant à des simplifications, permettent de mettre les flux sous la forme :

$$\overline{J}_i{}^0 = \Sigma_k{}^{N-1} L_{ik} \left\{ (\overline{F}_k - \overline{F}_N) - \text{grad}_{T,p} (\mu_k - \mu_N) \right. \\ \left. (S_k - S_N)) \text{ grad } T \right\} \quad (10)$$

où

$$S_i = Q_i/T \quad (11)$$

est l' « entropie de transfert réduite ».

Retour à des conditions expérimentales :

En premier lieu, il semble tout à fait fondé d'admettre que l'équilibre mécanique des systèmes est pratiquement réalisé avant le début des phénomènes étudiés, car il est toujours effectivement acquis avant l'équilibre thermodynamique. Nous sommes ainsi conduits à annuler l'accélération de l'élément de volume :

$$d\overline{v}/dt = 0 \quad (12)$$

qui intervient dans l'établissement des équations hydro-thermodynamiques générales si bien que, dans la mesure où la viscosité est négligeable, on peut montrer avec PRIGOGINE que :

$$\Sigma_k{}^N \rho_l \overline{X}_l = 0 \quad (13)$$

extension de la relation bien connue de GIBBS-DUHEM (*). Alors la production d'entropie (σ_d) demeure insensible au choix de la vitesse de référence sur laquelle repose la définition des flux de diffusion.

Nous pouvons donc considérer les « flux absolus $\overline{J}_k{}^{(a)}$ » définis par :

$$\overline{J}_k{}^{(a)} = \rho_k \overline{v}_k \quad (14)$$

puisqu'aussi bien ce sont les vitesses macroscopiques absolues ($\overline{v}_k$) des divers constituants qui sont le plus directement accessibles à l'expérience.

Nous supposons en outre que la vitesse barycentrique $\overline{v}$ devient suffisamment faible pour pouvoir être valablement négligée, bien que cette propriété semble mieux justifiée pour la vitesse moyenne volumique (**). Nous admettons cette hypothèse comme conséquence de ce que, compte tenu de l'équilibre mécanique ($dv/dt = O$), de l'absence de viscosité (rot $\overline{v} = O$) l'on puisse écrire encore :

$$\text{div } \overline{v} \simeq 0 \quad (15)$$

Cette approximation serait beaucoup plus recevable, si le milieu, considéré comme incompressible, était isotherme. Nous sommes conduits à admettre

(*) Condition de dépendance des « forces » à rapprocher, dans le cas général, des flux (éq. 9).

(**) Cf. par exemple bibliographie ([16]).

des gradients thermiques suffisamment faibles conformément aux hypothèses fondamentales de l'irréversibilité faites ci-dessus.

En conséquence la condition de dépendance (éq. 9) devient :

$$\Sigma^{N}{}_{k}\, \bar{J}_{k}{}^{(a)} = 0 \qquad (9')$$

et traduit le fait physique de l'interdépendance dans le déplacement relatif des constituants du système. Les relations (10) subsistent formellement en substituant les flux $\bar{J}_k{}^{(a)}$ aux flux barycentriques. Outre les quantités de transfert réduites, Q_k et S_i correspondantes au flux de chaleur réduit $\bar{J}_q$ précédemment défini, on peut introduire en considérant le flux de chaleur barycentrique absolu $\bar{J}^0{}_q = \bar{J}_q{}^{(a)}$, les chaleur $Q_k{}^{(a)}$ et entropie $S^{(a)}$ de transfert absolues liées liées entre elles par :

$$S_k{}^{(a)} = \frac{Q_k{}^{(a)} - \mu_k}{T} = \frac{Q_k}{T} + s_k = S_k + s_k \qquad (16)$$

Dans un travail récent, ALEXANDER [17] a utilisé la possibilité de choix offerte par les conditions de l'équilibre mécanique dans la définition des flux pour rapporter ceux-ci à une vitesse moyenne qu'il assimile, en tant que vitesse de référence à celle du réseau quasi-cristallin que constitue les solutions d'électrolytes. Il identifie alors les flux indépendants ainsi définis aux flux particulaires de la théorie cinétique issue des travaux d'EYRING (*).

Relations générales de thermodiffusion dans les mélanges binaires :

I. — *Cas de non électrolytes.*

On envisage la solution d'une substance (indice 1) dans un solvant (indice 2). Les coefficients de diffusion isotherme et thermique sont habituellement introduits par des relations semi-expérimentales généralisant la loi de FICK au cas des systèmes non isothermes.

On écrira ainsi les expressions normalisées :

$$\bar{J}_1{}^0 = -\rho D_{12}\,\text{grad}\, c_1 - \rho D_{12}{}^T c_1 c_2\,\text{grad}\, T \qquad (17)$$
$$\bar{J}_1{}^m = -C D_{12}\,\text{grad}\, \eta_1 - C D_{12}{}^T \eta_1\eta_2\,\text{grad}\, T \qquad (18)$$

avec bien entendu $\bar{J}^0{}_1 = -\bar{J}^0{}_2$, $\bar{J}^m{}_1 = -\bar{J}^m{}_2$, suivant que l'on adopte les flux massiques ou moléculaires (**). Dans ces expressions ρ est la densité totale ($\rho = \rho_1 + \rho_2$), $C = C_1 + C_2$ avec $C_i = \rho_i/M_i$ sont les concentrations moléculaires (M_i masse moléculaire de i) $\eta_i = C_i/C$ sont les fractions moléculaires, les coefficients de diffusion isotherme D_{12} et thermique $D^T{}_{12}$ étant identiques dans les équations 17 et 18.

(*) Voir plus loin théories moléculaires.

(**) Ces derniers sont définis par rapport à une vitesse molaire moyenne : $\bar{v}^m = \Sigma C_k\, \bar{v}_k/\Sigma C_k$ par $J^m{}_1 = C_1(\bar{v}_1 - \bar{v}^m{}_1)$

Nous disons que le système est en équilibre Soret au moment où les flux s'annulent, ce qui permet de le définir par le coefficient Soret :

$$s_T = -\frac{D_{12}}{D_{12}} = \frac{1}{c_1c_2}\frac{\text{grad}\, c_1}{\text{grad}\, T} = \frac{1}{\eta_1\eta_2}\frac{\text{grad}\, \eta_1}{\text{grad}\, T} (*) \qquad (19)$$

Il importe de rapprocher les équations (17) des relations phénoménologiques (10). L'identification est immédiate.

$$D_{12} = L_{11}\frac{1}{\rho c_2}\left(\frac{\partial\mu_1}{\partial c_1}\right)_T \qquad D_{12}{}^T = L_{11}\frac{S_1 - S_2}{\rho c_1 c_2} \quad (20)$$

Les flux moléculaires donnant lieu à des relations analogues à (10), il est facile d'en tirer :

$$D_{12} = L_{11}\left(\frac{M_1\eta_1 + M_2\eta_2}{M_1M_2}\right)^2 \frac{1}{C\eta_2}\left(\frac{\partial\tilde{\mu}_1}{\partial\eta_1}\right)_T (**) \qquad (21)$$
$$D^T{}_{12} = L_{11}\left(\frac{M_1\eta_1 + M_2\eta_2}{M_1M_2}\right)^2 \frac{\tilde{S}_1 - \tilde{S}_2}{C\eta_1\eta_2}$$

où

$$\tilde{\mu}_i = M_i\mu_i \qquad \text{et} \qquad \tilde{S}_i = M_iS_i$$

et le coefficient Soret :

$$S_T = -\frac{D_{12T}}{D_{12}} = -\frac{S_1 - S_2}{c_1(\partial\mu_1/\partial c_1)_T} = -\frac{\tilde{S}_1 - \tilde{S}_2}{\eta_1(\partial\tilde{\mu}_1/\partial\eta_1)_T} \qquad (19')$$

Les rôles en quelque sorte antagonistes que paraissent jouer les quantités de transfert (S_1, S_1) ou ($\tilde{S}_1$ $\tilde{S}_2$) ne doit pas faire illusion car :

$$c_1S_1 + c_2S_2 = 0 \quad \text{ou} \quad \eta_1\tilde{S}_1 + \eta_2\tilde{S}_2 = 0\ (***) \quad (22)$$

si bien que l'annulation de (s_T) ne aurait provenir de l'égalité des entropies de transfert des 2 constituants.

II. — *Cas des électrolytes.*

Nous en limitons l'étude au cas d'électrolytes simples binaires : à savoir les solutions aqueuses d'un seul sel (chlorures mono et bivalents). Nous supposerons en outre que :

(*) L'équilibre Soret est justifiable d'autres définitions formelles comme celle adoptée par TANNER dans son premier travail [18] et où intervient le coefficient de dilatation de la solution.

(**) Expression donnée par HAASE [19].

(***) La relation générale $\Sigma^N{}_i\, c_iQ_i = 0$ apparaît simplement comme la conséquence de l'invariance du flux de chaleur réduit (éq. 6) vis-à-vis du choix du flux de matière, compte tenu des conditions de l'équilibre mécanique (théorème de PRIGOGINE).

1) la dissociation du sel est complète;

2) les associations ioniques sont faibles;

3) la solvatation est considérée comme négligeable.

Nous sommes en présence d'un système à 3 constituants où l'indice (1) désigne le cation de valence z_1 et de coefficient stoechiométrique ν_1, (2) désigne l'anion de valence z_2 et de coefficient stoechiométrique ν_2, (3) désigne le solvant, c'est-à-dire l'eau.

Nous avons donc :

$$z_1 = \nu_2 \qquad z_2 = -\nu_1 \qquad \nu_1 z_1 + \nu_2 z_2 = 0$$
$$\nu = \nu_1 + \nu_2 \tag{23}$$

A. — Étude de l'équilibre Soret :

Comme dans le cas précédent, nous dirons que la solution électrolytique atteint l'équilibre Soret au moment où les flux de diffusion des divers constituants s'annulent. Il suffit d'écrire que :

$$\overline{J}_1^{(a)} = \overline{J}_2^{(a)} = \overline{J}_3^{(a)} = 0$$

résulte de :

$$\overline{F}_i - \text{grad}\,(\mu_i - \mu_3)_{T,p} - (S_i - S_3)\,\text{grad T} = 0 \qquad i, k = 1,2 \tag{24}$$

où les seules forces $\overline{F}_i$ sont celles de nature électrique agissant sur les ions

$$\overline{F}_i = -e_i\,\text{grad}\,\varphi \tag{25}$$

(e_i charge par unité de masse, φ potentiel électrique moyen au sein de la solution). Comme il convient de faire intervenir les grandeurs molaires nous profiterons de l'identité immédiate :

$$\overline{J}_i^{(a)}\,.\,\overline{X}_i = (\overline{J}_i^{(a)}/M_i)\,.\,(X_i M_i)$$

pour justifier les formes :

$$\overline{J}_i^{(a)}/M_i = \Sigma_k \mathfrak{L}_{ik} M_k \left\{ (\overline{F}_k - \overline{F}_3) - \text{grad}\,(\mu_k - \mu_3)_{T,p} - (S_k - S_3)\,\text{grad T} \right\} \qquad i, k = 1,2 \tag{26}$$

si bien qu'à l'équilibre Soret :

$$z_1 \mathcal{F}\,\text{grad}\,\varphi + \text{grad}\,(\tilde{\mu}_1 - M_1\mu_3)_{T,p} + (\tilde{S}_1 - M_1 S_3)\,\text{grad T} = 0 \tag{27}$$
$$z_2 \mathcal{F}\,\text{grad}\,\varphi + \text{grad}\,(\tilde{\mu}_2 - M_2\mu_3)_{T,p} + (\tilde{S}_2 - M_2 S_3)\,\text{grad T} = 0$$

où l'on reconnaîtra en $\mathcal{F}$ le Faraday, en $\tilde{\mu}_i = M_i\mu_i$ les potentiels chimiques molaires et en $\tilde{S}_i = M_i S_i$ les entropies de transfert molaires réduites.

Si $\tilde{\mu} = \nu_1\tilde{\mu}_1 + \nu_2\tilde{\mu}_2$ est le potentiel chimique du sel de masse moléculaire $M = \nu_1 M_1 + \nu_2 M_2$, il résulte de l'équation 27, en utilisant : les fractions molaires $\eta_i = \nu_i \eta$

$$\left\{ 1 + \frac{M\eta}{M_3(1-\nu\eta)} \right\} \frac{\partial\tilde{\mu}}{\partial\eta} \frac{d\eta}{dT} = -\left(\nu_1\tilde{S}_1 + \nu_2\tilde{S}_2 - \frac{M}{M_3}\tilde{S}_3 \right) \tag{28}$$

ou les molalités $m_1 = \nu_1 m$

$$\left\{ 1 + \frac{Mm}{1000} \right\} \frac{\partial\tilde{\mu}}{\partial m} \frac{dm}{dT} = -\left(\nu_1\tilde{S}_1 + \nu_2\tilde{S}_2 - \frac{M}{M_3}\tilde{S}_3 \right) \tag{28'}$$

Remarques.

1) Si, on pose suivant la coutume, l'entropie de transfert $\tilde{S}^{\pm}$ de l'électrolyte : $\nu\tilde{S}^{\pm} = \nu_1\tilde{S}_1 + \nu_2\tilde{S}_2$ on obtient pour s_T l'expression :

$$s_T = \frac{1}{\eta(1-\nu\eta)} \frac{\text{grad}\,\eta}{\text{grad T}} = -\frac{\nu\tilde{S}^{\pm} - (M/M_3)\tilde{S}_3}{\{1 + (M/M_3 - \nu)\eta\}\,\nu\eta\,\partial\tilde{\mu}^{\pm}/\partial\eta} \tag{29}$$

où $\tilde{S}_3$ ne peut être considérée comme indépendante de $\tilde{S}_1$ et $\tilde{S}_2$. La conclusion du paragraphe précédent reste, ici encore, valable.

2) En admettant que le rôle du solvant, considéré comme au repos, soit négligeable comme le fait, par exemple Haase (*), les expressions sont beaucoup plus simples :

$$\left(\frac{\partial\tilde{\mu}}{\partial m} \right) \frac{dm}{dT} = -\nu_1\tilde{S}_1 - \nu_2\tilde{S}_2 \tag{30}$$

B. — *Potentiels de thermodiffusion.*

Le fait que les ions soient porteurs de charges électriques conduit à admettre l'existence d'un potentiel « statistique » dont il peut être tenu compte dans (éq. 26) sans qu'il soit nécessaire de préciser plus avant sa nature.

En moyenne la densité de charge est nulle

$$\Sigma C_i z_i = 0$$

ce qui nous permet d'affirmer, dans les hypothèses retenues, que le système est isobare. Si nous supposons que les flux ioniques ne perturbent pas appréciablement cette électroneutralité, alors :

$$\Sigma_k z_k \overline{J}_k^{(a)}/M_k = 0 \tag{31}$$

et par un calcul devenu classique [21]

$$\text{grad}\,\varphi = -\frac{1}{\mathcal{F}} \left\{ \sum_k^2 \frac{t_k}{z_k}\,\text{grad}\,(\tilde{\mu}_k - M_k\mu_3)_{p,T} + \sum_k^2 \frac{t_k}{z_k} (\tilde{S}_k - M_k S_3)\,\text{grad T} \right\} \tag{32}$$

(*) Depuis la rédaction de cet article, R. Haase a publié un travail où la contribution du solvant est analysée [20].

où figurent les nombres de transport t_k introduits par leur définition vis-à-vis de la contribution ionique à la conductibilité électrique.

$$t_k = \frac{z_k \bar{J}_k^{(a)}/M_k}{\Sigma z_k \bar{J}_k^{(a)}/M_k} = \frac{e_k \bar{J}_k^{(a)}}{\Sigma e_k \bar{J}_k^{(a)}} \qquad (33)$$

a) *Potentiel initial de thermodiffusion*:

A l'instant initial, au moment où le gradient de température établi la convection s'annule (dans le montage à Effet Soret pur) la seule contribution au potentiel résulte de la seconde sommation dans l'équation (32) soit :

$$\left(\frac{d\varphi}{dT}\right)_{t=0} = -\frac{1}{\mathcal{F}}\left\{\frac{t_1}{z_1}\tilde{S}_1 + \frac{t_2}{z_2}\tilde{S}_2 - \left(\frac{t_1 M_1}{z_1} + \frac{t_2 M_2}{z_2}\right) S_3\right\} \qquad (34)$$

b) *Potentiel de l'effet Soret:*

Au cours des processus de diffusion qui s'ensuivent le gradient de concentration progressivement formé introduit un potentiel supplémentaire dû à la contribution des premiers termes :

$$d\varphi^{I} = -\frac{1}{\mathcal{F}}\left\{\frac{t_1}{z_1} d\tilde{\mu}_{1\,T,p} + \frac{t_2}{z_2} d\tilde{\mu}_{2\,T,p} - \left(\frac{t_1 M_1}{z_1} + \frac{t_2 M_2}{z_2}\right) d\mu_{3\,T,p}\right\} \qquad (35)$$

L'emploi d'électrodes à anion réversible introduit encore un potentiel :

$$d\varphi^{II} = -\frac{1}{\mathcal{F}} d\tilde{\mu}_{2\,T,p} \qquad (36)$$

d'où au cours de l'Effet Soret une variation du potentiel :

$$\frac{d(\varphi^{I} + \varphi^{II})}{dT} = -\frac{1}{\mathcal{F}}\left\{\frac{t_1}{\nu_1\nu_2} - \frac{1}{\nu_1}\frac{mM_2}{(1000 + mM)}\right\}\left(1 + \frac{mM}{1\,000}\right)\frac{\partial\tilde{\mu}}{\partial m}\frac{dm}{dT} \qquad (37)$$

qui à l'équilibre atteint la valeur :

$$\left(\frac{d\varphi}{dT}\right)_{\text{Soret}} = +\frac{1}{\mathcal{F}}\left\{\frac{t_1}{\nu_1\nu_2} - \frac{1}{\nu_1}\frac{mM_2}{(1\,000 + mM)}\right\}\left(\nu_1\tilde{S}_1 + \nu_2\tilde{S}_2 - \frac{M}{M_3}\tilde{S}_3\right) \qquad (38)$$

c) *Potentiel stationnaire*:

C'est la somme du potentiel initial et du potentiel Soret :

$$\left(\frac{d\varphi}{dT}\right)_{t\infty} = -\frac{1}{\mathcal{F}}\left\{-\frac{\tilde{S}_2}{\nu_1} + \frac{M_2}{M_3}\frac{\tilde{S}_3}{\nu_1}\right\} - \frac{m\,M_2}{\mathcal{F}(1\,000 + mM)\nu_1}\left(\nu_1\tilde{S}_1 + \nu_2\tilde{S}_2 - \frac{M}{M_3}\tilde{S}_3\right) \qquad (39)$$

Remarque :

La plupart des études expérimentales faites jusqu'ici ont été limitées à la mesure du coefficient Soret ainsi qu'à celle des potentiels initiaux de thermodiffusion. On ne trouve pratiquement aucune détermination directe des potentiels SORET (*). L'interprétation des résultats a été donnée dans la plupart des cas soit en négligeant le rôle du solvant, soit en le ramenant à la seule solvatation ([19 à 26]).

Calculs d'effets électriques supplémentaires intervenant dans les mesures.

L'emploi d'électrodes métalliques : platine argenté et chloruré dans les mesures que nous avons effectuées implique des effets de 2 ordres dont il convient de tenir compte dans les valeurs expérimentales :

A) Effets thermoélectriques dans le métal. L'existence d'un gradient de température dans un métal se traduira par une f.e.m. fonction directe de l'entropie de transfert absolu des électrons ($\tilde{S}_e^0$) dans ce métal. Cette dernière peut être évaluée à partir des données expérimentales sur les thermocouples métalliques en leur appliquant la thermodynamique des phénomènes irréversibles ([4]) (**).

Pour le platine on obtient :

$$S^0_{e_{Pt}}/\mathcal{F} = 4{,}54 + 0{,}044\ (T - 300)\ \mu V/\text{degré}$$

B) Différence de potentiel de contact électrode/solution :

Elle résulta très simplement des raisonnements thermodynamiques qui précèdent appliqués à l'échange réversible d'un ion (i) entre l'électrode et la solution. Elle s'écrit :

$$\varphi_i^{el.} - \varphi_i^{sol} = -\frac{1}{z_i\mathcal{F}}(\tilde{\mu}_i^{el.} - \tilde{\mu}_i^{sol.}) \qquad (41)$$

Signalons que la thermodynamique classique n'avait eu aucune peine à l'établir puisqu'elle caractérise en fait un état d'équilibre thermostatique.

(*) Mentionnons les recherches entreprises dans ce sens par TYRRELL ([27]) et par AGAR ([28]).

(**) TENKIN et CHAROSIN ont intégré terme à terme l'expression :

$$-\frac{1}{\mathcal{F}}(\tilde{S}^0_{e_A} - \tilde{S}^0_{e_B}) = \int_0^T \frac{\sigma_A}{T} dT - \int_0^T \frac{\sigma_B}{T} dT$$

où σ_A et σ_B sont les chaleurs de THOMSON pour un thermocouple A/B en supposant que σ/T ne subit pas de fortes variations au-dessous de 20 °K. La méthode a été discutée par les auteurs ([26]) et par LEPOUTRE ([25]).

Théories moléculaires.

A la « notion concrète » de diffusion thermique la thermodynamique vient de substituer une notion abstraite, celle de quantité de transfert des différentes espèces moléculaires en présence. A priori elle ne permet pas d'aller plus loin, d'où l'intérêt de faire appel aux théories moléculaires. Mais pour celles-ci, aux difficultés consécutives à l'étude de l'état non uniforme d'un fluide dense s'ajoutent celles résultant de la présence simultanée de particules différentes. Si bien que le cas des solutions électrolytiques reste encore à peine exploré en dépit des intéressantes méthodes d'approche qui ont été déjà proposées [29, 30].

Même dans le cas des mélanges liquides à 2 constituants en supposant des forces intermoléculaires de type central (ne dépendant que de la seule distance des particules) le problème reste bien loin d'être résolu aussi complètement que dans le cas des gaz. Dans cet ordre d'idées Yang [31] a cherché à déterminer la variation de la fonction de distribution des vitesses ($f_{h_1h_2}$) pour un groupe (h_1) parmi les N_1 molécules 1 et (h_2) parmi les N_2 molécules 2 au voisinage de l'équilibre maxwellien, en intégrant partiellement l'équation aux dérivées partielles de Liouville :

$$\partial f_{N_1N_2}/\partial t = [\dot{H}(N_1N_2),\ f_{N_1N_2}] \qquad (42)$$

où dans le crochet de Poisson du second membre figure l'Hamiltonien du système. Ayant établi les équations générales de transfert, il obtient en particulier l'expression des coefficients de diffusion mutuelle isotherme et thermique contenu dans la relation classique ($\bar{v}_1$, $\bar{v}_2$) vitesses moyennes des 2 espèces en présence) :

$$\bar{v}_1 - \bar{v}_2 = -\frac{1}{\eta_1\eta_2} D_{12} \operatorname{grad} \eta_1 - D^T{}_{12} \operatorname{grad} T \qquad (43)$$

Le calcul exige la résolution d'équations intégrales pour lesquelles seules des solutions approchées peuvent être trouvées.

L'intérêt de cette théorie est de montrer que d'une part les forces intermoléculaires n'ont d'importance pour les coefficients de diffusion que dans la mesure où elles affectent l'agitation thermique des molécules alors que la situation est tout autre pour les coefficients de viscosité et de conductibilité thermique. C'est sans doute pour des raisons de cet ordre que ces derniers sont relativement importants dans les liquides. D'autre part, la théorie confirme que la viscosité n'interfère pas avec la diffusion quand on ne retient que les développements linéaires en gradients (les gradients d'ordre > 1 sont négligés).

Le rapprochement des phénomènes de diffusion et du mouvement Brownien est également intéressant. L'idée, qui n'est pas neuve, a été reprise récemment par Yang [31] à la lumière des développements récents. On peut de ce point de vue montrer que les coefficients de diffusion mutuelle et de thermodiffusion s'expriment en fonction des coefficients de diffusion propres (coefficients de self-diffusion tels qu'ils résultent par exemple de la théorie einsteinienne du mouvement brownien) bien que la nature de ces derniers soit fondamentalement différente ses précédents. Une voie intéressante de recherches s'ouvre de ce point de vue.

Application de la théorie d'EYRING [32].

Depuis les travaux d'Eyring et de ses collaborateurs, la recherche du « modèle des cages » des liquides a servi de base de recherche à toute une série de travaux sur la diffusion thermique [17, 22, 33].

L'analyse des résultats expérimentaux montre que l'on ne peut retenir l'invarience des quantités de transfert vis-à-vis de la concentration. Si l'on s'en tient à une analogie formelle entre les expressions cinétiques et thermodynamiques, dans l'hypothèse de Wirtz [34] où l'énergie d'activation de déplacement d'une particule est la somme des énergies nécessaires à son arrachement de sa position initiale et à la formation locale d'un « trou » où elle viendra se placer, on peut proposer la relation :

$$\tilde{S}_i^* = \tilde{Q}_i^*/T = R\ -\frac{\tilde{\mu}^0{}_i}{T} + \frac{\partial\tilde{\mu}^0{}_i}{\partial T} + RT\frac{\partial ln f_i}{\partial T} \qquad (44)$$

où $\tilde{\mu}^0{}_i$ est le potentiel chimique standard de l'ion i, f_i son coefficient d'activité, $\tilde{S}_i^*$ et $\tilde{Q}_i^*$ les quantités de transfert cinétiques réduites telles que les définit Alexander [17].

III. — Partie expérimentale.

Montages expérimentaux.

Dans le domaine expérimental nous avons cherché à recueillir le maximum d'information sur la thermodiffusion des électrolytes en limitant pour l'instant notre étude à quelques chlorures alcalins et alcalino-terreux. Nous avons retenu le montage à gradient vertical dit à « Effet Soret pur » parce qu'il réalise une liaison plus directe avec la théorie et permet jusqu'à une certain point une discussion plus avancée du résultat des expériences.

Il consiste essentiellement à placer la solution en expérience entre 2 plans horizontaux P_0 et P_1 (cf. fig. 1) distants de a, de températures respectives T_0 et T_1 dans la circonstance

$$T_0 < T_1$$

de sorte que le gradient thermique dirigé de bas en haut soit unidimensionnel (*)

$$\text{grad T} = d\text{T}/dz$$

permette ainsi l'annulation rapide de la convection. Une fois l'équilibre hydrostatique réalisé, une situation compétitive s'établira entre la diffusion ther-

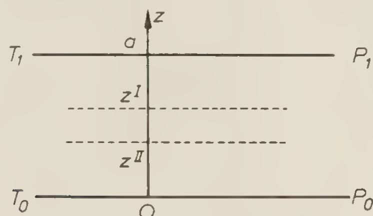


Fig. 1.

mique et la diffusion ordinaire résultant du gradient de concentration progressivement formé, jusqu'à l'établissement d'un équilibre appelé « équilibre Soret »: flux de diffusion $\equiv$ o.

C'est sous cet aspect très sommaire que l'on peut concevoir l'effet Soret pur.

Remarques :

1) L'équilibre hydrostatique établi, on doit considérer la solution comme identique à elle-même dans tout plan horizontal de côté z. Les régions au voisinage immédiat des plans ($z = 0, a$) pertubées par les parois, n'entrent pas dans cette description.

2) Nous avons vu précédemment que beaucoup plus que les valeurs absolues ce sont les variations des titres et des potentiels qu'il importe de mesurer.

3) Les méthodes employées devront nécessairement perturber le moins possible les processus de diffusion.

Répondant à ces 3 impératifs, les techniques que nous avons utilisées ont consisté à évaluer au cours du temps entre 2 plans de cotes z_{I} et z_{II} symétriques par rapport au plan médian

$$(z_{\text{I}} + z_{\text{II}})/2 = a/2$$

la différence de concentration et la différence de potentiel. La température de référence des expériences est celle à mi-hauteur de la cellule

$$\overline{\text{T}} = (\text{T}_0 + \text{T}_1)/2$$

La théorie phénoménologique du montage à gradient vertical a été faite par différents auteurs [35 à 38]. La plus ancienne est due à de Groot qui a donné une solution approximative du problème sous la forme suivante dans le cas d'un mélange binaire :

$$\frac{\partial c/\partial z}{c(1 - c)\,\tau/a} = -\frac{\text{D}^{\text{T}}}{\text{D}}\left\{1 - \exp\left(-t/\Theta\right)\right\} \quad (45)$$

dans laquelle $\tau = \text{T}_1 - \text{T}_0$ et Θ est le temps de relaxation du phénomène relié au coefficient de diffusion isotherme par :

$$\Theta = a^2/\pi^2\text{D} \quad (46)$$

Dans les expérience mises en œuvre ici où l'on s'intéressait surtout à l'état stationnaire final cette approximation s'est révélée suffisante à condition de se placer comme nous l'avons fait dans la région centrale ($\bar{z} = a/2$) de la cellule à thermodiffusion (cf. spécialement Thomaes [36])].

Méthodes expérimentales.

La mesure de la variation de concentration entre 2 niveaux z_{I} et z_{II} de la cellule a été ramenée à la mesure de la variation de l'indice de réfraction en utilisant la méthode interférométrique des franges d'Young, tandis que la variation de la différence de potentiel a été évaluée dans un montage potentiométrique à l'aide d'un couple d'électrodes à Ag/ClAg.

Méthode optique :

Le principe de la méthode utilisée a été indiqué précédemment [2]. Rappelons ici que l'on repère au cours du temps le défilement de k franges d'interférence qui traduit une variation δm de la molalité de la solution entre les niveaux choisis calculable par la relation :

$$\delta m = k.\lambda/l.\ (\partial n/\partial m)_{\overline{\text{T}},m_1} \quad (47)$$

où λ est la longueur d'onde de la lumière utilisée, l la longueur utile de solution traversée, et $(\partial n/\partial m)_{\overline{\text{T}},m}$ une certaine fonction caractérisant chaque solution mise en œuvre.

Signalons que pour le calcul de cette dernière nous n'avons pu retenir la relation de Lorentz-Lorenz. La méthode utilisée a consisté à rectifier la courbe isotherme : indice fonction de la molalité pour une longueur d'onde donnée :

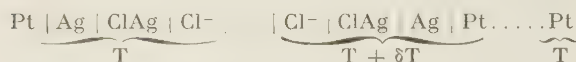
$$n_{\text{T}}\,(m)$$

en faisant passer par les points expérimentaux la parabole du 3e degré.

(*) Il suffit que les températures T_0 et T_1 soient suffisamment uniformes que et a soit petit vis-à-vis des dimensions horizontales des plans.

Méthode potentiométrique:

Les électrodes Ag/ClAg se sont trouvées suffisamment maniables dans l'exploration potentiométrique des solutions de chlorures alcalins et alcalino-terreux au cours des processus de thermodiffusion. Il est bien connu que l'emploi d'électrodes dans des mesures de ce genre introduit des d.d.p. supplémentaires si bien que les valeurs qui nous importent n'apparaissent qu'à travers la f.e.m. de piles thermiques du type :



dont l'analyse a été précisée antérieurement [4]. Les valeurs expérimentales brutes, $(d\psi/dT)$ comportent ainsi un terme additif $(d\Phi/dT)$ qui s'écrit :

$$\left(\frac{d\Phi}{dT}\right) = -\frac{1}{\mathcal{F}}\left\{\frac{\partial\tilde{\mu}_{Cl^-}}{\partial T} - \frac{\partial\tilde{\mu}_{ClAg}}{\partial T} + \frac{\partial\tilde{\mu}_{Ag}}{\partial T} + \tilde{S}^{o}_{e_{Pt}}\right\} \quad (48)$$

où les $(\tilde{\mu})$ désignent toujours les potentiels chimiques molaires et $\tilde{S}^{o}_{ePt}$ l'entropie de transfert des électrons dans le platine (cf. Eq. 40) de sorte que :

$$(d\psi/dT)_{exp.} = (d\Phi/dT) + (d\varphi/dT). \quad (49)$$

$(d\varphi/dT)$ représentant l'une des quantités (34, 38, 39).

Réalisation pratique des électrodes: Elles reçurent une forme indiquée par la figure 2. Sur les portions horizontales et aplaties, seules actives, fût appliqué

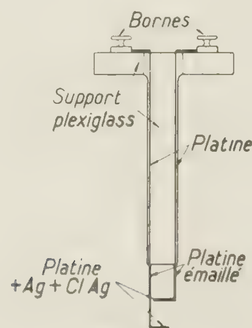


Fig. 2.

un dépôt Ag (électrolyse d'une solution d'argentocyanure de potassium N/2 préparée extemporairement : densité de courant 30 $\mu A/mm^2$ de surface) après un nettoyage chimique poussé. On procéda alors à un lavage extrêmement abondant dans l'eau de conductibilité avant de pratiquer la chloruration par électrolyse dans les solutions de chlorures auxquelles chaque couple d'électrodes était destiné... (densité de courant : 10-12 $\mu A/mm^2$).

La présence d'électrodes conductrices dans un milieu hétérogène tel que ceux dont il est question ici introduit inévitablement des perturbations. Nous avons admis comme approximation valable que les potentiels qu'elles étaient sensées mesurer étaient ceux dont le prolongement des surfaces de niveau planes passait par le milieu de l'épaisseur de chacune d'elles.

L'épaisseur de chaque électrode et leur distance mutuelle fut repérée au comparateur optique.

Dans les mesures nous avons employé un pont potentiométrique à grande fidélité [4] et apporté un soin tout particulier à éliminer les couples parasites.

Montage expérimental.

Un montage du type précédemment décrit [2] a été utilisé. Des précautions particulières d'ordre géométrique, optique, thermique et électrique ont été prises dans sa réalisation. La cellule constituée par un cadre de verre (*) optiquement travaillé était placée entre 2 plans de bronze épais munis chacun d'une circulation d'eau à température constante. Les faces en regard recouvertes d'un vernis organique protecteur polymérisé à 200 °C étaient enduites d'un film de graisse siliconique assurant sans joints l'étanchéité du cadre. Le rôle du vernis était double : il permettait une protection contre la corrosion chimique et un isolement électrique efficace de la solution. La hauteur de la cellule fut très exactement a : 1,000 cm et la longueur du trajet optique utilisé de l : 10,020 cm. L'épaisseur des plans fut choisie afin de rendre négligeable la flexion mécanique. Leurs dimensions latérales dépassaient largement celles du cadre.

Maintien des températures :

Les débits adoptés pour les circulations froides et chaudes furent respectivement de :

$$\text{Débit}_{20^oC} \simeq 800 \text{ l/heure} \quad \text{Débit}_{32^oC} \simeq 500 \text{ l/heure.}$$

Ils étaient ainsi supérieurs aux débits minima évalués pour un nombre de Reynolds de 2 400 et assuraient des circulations turbulentes favorables aux échanges thermiques.

Les fluctuations de la source chaude étaient réduites au 1/6 de leur valeur par l'épaisseur du bronze (et

(*) Le coefficient de conductibilité du verre employé était du même ordre de grandeur que celui des solutions étudiées. Dans ces conditions on pouvait espérer un effet perturbateur assez faible dû aux faces latérales du cadre de verre dans la répartition des températures à leur voisinage.

devenaient insensibles dans la solution) tandis que l'on pouvait très exactement calculer les conséquences des très lentes et faibles variations de la circulation froide de façon à faire dans les résultats la juste part due à la diffusion.

Mesure du gradient de température dans la cellule :

La mesure directe du gradient de température au sein de la solution est un problème délicat (*). Nous avons préféré la méthode semi-empirique qui consiste à substituer à la cellule réelle un système fictif où les parois chaudes et froides séparant la solution des circulations seraient douées d'un coefficient de conductibilité moyen à déterminer avec un facteur de transmission égal à l'unité. On peut ainsi en utilisant de l'eau bidistillée « tarer » thermiquement l'appareil, l'indice de l'eau fonction de la température et pour la longueur d'onde utilisée n(T, 5 461 A) étant bien connu.

Cette méthode approximative n'est acceptable que dans la mesure où le gradient est constant sur toute la hauteur a de la cellule et les coefficients de conductibilité de l'eau et des solutions sont suffisamment voisins. La figure 3 représente une répartition des températures pour une différence de 12 °C entre les circulations.

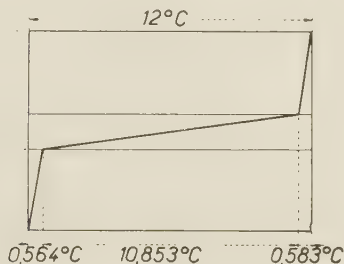


Fig. 3.

Précision des mesures :

Celle-ci dépend essentiellement de la sensibilité des moyens de lecture mis en œuvre et de la précision dans le repérage des températures.

En ce qui concerne la sensibilité dans les lectures, signalons que l'observation du défilement des franges se faisait au moyen d'un oculaire micrométrique permettant d'apprécier le 1/10e de frange correspondant à une variation d'indice de $0,05410^{-5}$ tandis que le pont potentiométrique autorisait des mesures à 5.10^{-6} volt près. Ces chiffres doivent évidemment être retenus en temps que sensibilité limite du montage employé. Pour les mesures de potentiel, la qualité des électrodes était fondamentale. Seules les électrodes présentant une d.d.p. initiale $< 20 \mu V$ et récupérant en fin d'expérience cette valeur à 10 μV près furent considérées comme valables. Indiquons encore que l'analyse simple qui précède (cf. éq. 48) ne tient pas compte des effets secondaires aux électrodes (formations d'ions complexes) dont il conviendrait de situer l'influence dans ce montage différentiel.

Le repérage du début du phénomène fut relativement facile, le défilement des franges et la variation du potentiel présentant chacun un palier après l'établissement du gradient de température.

Dans les conditions admises pour le calcul de ce dernier la différence des température fut déterminée :

— entre fentes à 0,004 °C près;

— entre électrodes à 0,005 °C près.

Les conditions expérimentales furent choisies en sorte que la température T à mi-hauteur de la cuve soit de 25 °C environ et le gradient de température 10 °C cm^{-1}.

Nous exposerons ultérieurement les résultats expérimentaux obtenus à l'aide de ces montages et indiquerons un certain nombre de conséquences à la lumière des théories proposées.

(*) Voir tout spécialement P. VERNOTTE. Aspects fondamentaux de la thermocinétique I et II, (Paris, 1951).

BIBLIOGRAPHIE

(1) Cf. par ex. I. PRIGOGINE. — *The molecular theory of solutions*, Amsterdam, 1957.
(2) J. CHANU et J. LENOBLE. — *J. Chim. phys.*, 1956, **53**, 309.
(3) J. CHANU. — *Contribution à l'étude de l'effet Soret dans les solutions aqueuses d'électrolytes.* Thèse, Paris, 1957.
(4) J. CHANU. — *J. Chim. Phys.*, 1954, 51, 390.
(5) S. R. de GROOT. — *Thermodynamics of irreversible processes*, Amsterdam, 1951.
(6) I. PRIGOGINE. — *Etude thermodynamique des phénomènes irreversibles*, Liége-Paris, 1947.
(7) H. B. CALLEN. — *Phys. Rev.*, 1948, 73, 1349.
(8) J. O. HIRSCHFELDER, C. F. CURTISS et R. B. BIRD. — *Molecular Theroy of gases and liquids*, New-York, London, 1954.
(9) K. POPOFF. — *C. R. Acad. Sc.*, 1952, 235, 648; 1954, **239**, 1192.
(10) R. GIBERT. — *C. R. Ac. Sc.*, 1953, 236, 2145.
(11) A. PENELOUX. — *C.R. Ac. Sci.*, 1954, 239, 794.
(13) M. DODE. — *C. R. Ac. Sci.*, 1956, 243, 888.
(13) H. G. B. CASIMIR. — *Rev. of Mod. Phys.*, 1945, 17, 343.
(14) B. D. H. TELLEGEN. — *Phillips Res. Rep.*, 1948, **3**, 81, 321.
(15) I. PRIGOGINE. — *Physica*, 1949, 15, 272.
(16) G. J. HOOYMAN, H. HOLTAN Jr., P. MAZUR et S. R. de GROOT. — *Physica*, 1953, 19 1095.
(17) K. F. ALEXANDER. — *Z. phys. Chem. Dtsch.*, 1954, **203**, 181, **203**, 213, 228.

(18) C. C. Tanner. — *Trans. Far. Soc.*, 1927, **23** 75.
(19) H. Raase. — *Erg. Exakt. Naturniss.*, 1952, **26**, 56.
(20) R. Haase. — *Z. Phys, Chem. Dtsch. Neue Folge*, 1957, **11**, 379.
(21) H. Holtan Jr., *Electric potentials in thermocouples and thermocells.*, Thèse Utrecht, 1953.
(22) H. J. V. Tyrell et G. L. Hollis. — *Trans. Far. Soc.*, 1949, **45**, 411.
(23) H. J. V. Tyrell. — *Trans. Far. Soc.*, 1955, **51**, 383.
(24) C. Moreau et G. Lepoutre. — *J. Chim. phys.*, 1955, **52**, 498.
(25) G. Leman et G. Lepoutre. — *J. Chim. phys.*, 1955, **52**, 765.
(26) M. I. Tenkin et A. V. Charosin. — *Journ. Physichescoj, chimij, U.R.S.S.*, 1952, **26**, 500, 773.
(27) H. J. V. Tyrell et G L. Hollis, *Trans. Far. Soc.*, 1952, **48**, 893.
(28) J. N. Agar et W. G. Breck. — *Nature*, 1955, **175**, 298.
(29) J. E. Mayer. — *J. chem. phys.*, 1950, **18**, 1426.
(30) J. G. Kirkwood et J. C. Poirier. — *J. Phys. Chem.*, 1954, **58**, 591.
(31) L. M. Yang. — *Proc. Roy. Soc.*, 1949, **A 198**, 94, 471.
(32) Cf. par ex. S. Glasstone, K. J. Laidler et H. Eyring. — *The theory of rate processes*, London, 1941.
(33) I. Prigogine, L. de Brouckére et R. Amand. — *Physica*, 1950, **16**, 577.
(34) K. Wirtz. — *Z. Natürfosrchung*, 1948, 3 *a*, 572.
(35) S. R. de Groot. — *Physica*, 1942, **9**, 699.
(36) G. Thomaes. — *Physica*, 1951, **7**, 885.
(37) J. A. Bierlein. — *J. Chem. phys.*, 1955, **23**, 10.
(38) H. J. V. Tyrrell. — *Trans. Far. Soc.*, 1956, **52**, 940.

N° 49. — ÉTUDE DE L'EFFET SORET DANS LES SOLUTIONS IONIQUES

IV. — Les résultats

par Jacques CHANU

[*Laboratoire de Physique Appliquée du Muséum.*]

(*Manuscrit reçu le* 22.5.58.)

SOMMAIRE

Les résultats obtenus dans la mesure des coefficients Soret et des potentiels de thermodiffusion de solutions aqueuses de chlorures alcalins et alcalino-terreux sont présentés et analysés à l'aide des développements théoriques

Dans des articles précédents (1) nous avons rappelé sur quelles bases pouvait s'envisager l'étude de l'effet Soret et proposé un développement possible des relations qui le décrivent. Au point de vue expérimental nous avons indiqué par quelles techniques on pouvait espérer déterminer un certain nombre de grandeurs intéressant la thermodiffusion des solutions d'électrolytes par la mesure de l'effet de séparation (coefficient Soret) et des effets thermoélectriques (potentiels de thermodiffusion). Nous présentons ici les résultats obtenus par les diverses techniques et examinons quelques-unes des conséquences.

Nous avons étudié les solutions aqueuses de chlorures alcalins et alcalino-terreux pour lesquels l'effet de séparation agit sur la densité dans le même sens que le gradient thermique dans une gamme de concentration couvrant un assez vaste registre (de 0,1 N aux environs de la saturation) et pour une température moyenne prise dans tous les cas au voisinage immédiat de 25 °C. Les sels à haut degré de pureté retenus furent ClNa, ClK, Cl_2Ba, Cl_2Sr.

Bien que ce ne soit pas là le but de ce travail on peut révéler que pour chaque solution soumise à l'expérience la loi d'établissement de l'équilibre Soret (en concentration et potentiel) en fonction du temps respecte bien la forme exponentielle (III éq. 45).

L'approximation de de Groot, si l'on cherche comme nous le faisons ici, les valeurs limites au temps ∞ semble satisfaisante (2). Nous indiquerons plus loin, au moment de discuter de la détermination des coefficients de diffusion isotherme (D), la méthode retenue pour calculer ces valeurs limites.

Calcul des coefficients Soret.

Nous indiquons ici les valeurs obtenues pour le coefficient Soret :

$$s_T = \frac{D^T}{D} = -\frac{1}{m}\left(\frac{\delta m}{\delta T}\right)_{25\,°C} \qquad (1)$$

pour chacun des sels étudiés où δm désigne la variation limite de la molalité au cours de l'effet Soret pour une différence de température de δT à 25 °C.

Les relations semi-expérimentales retenues pour évaluer les coefficients $(\partial n/\partial m)_{25\,°C}$ furent les suivantes :

Pour ClK : on a utilisé les mesures de Shibata et Höleman (3) :

$$(\partial n/\partial m)_{25\,°C} = +\,0{,}00985 - 0{,}001092\,m + 0{,}0000457\,m^2 \qquad (2)$$

Pour ClNa : on a utilisé les mesures de Höleman et Köhner (4) :

$$(\partial n/\partial m)_{25\,°C} = 0{,}01002 - 0{,}001036\,m + 0{,}0000672\,m^2 \qquad (3)$$

Pour Cl^2Ba : on a utilisé les valeurs des I.C.T. (5) :

$$(\partial n/\partial m)_{25\,°C} = 0{,}03115 - 0{,}006134\,m + 0{,}0013767\,m^2 \qquad (4)$$

Pour Cl_2Sr : on a utilisé les valeurs des I.C.T. (5) :

$$(\partial n/\partial m)_{25\,°C} = 0{,}02820 - 0{,}006586\,m + 0{,}001009\,m^2 \ (*) \qquad (5)$$

(*) Pour les chlorures de baryum et de strontium, on ne trouve guère de déterminations que pour la température de 18 °C. Nous avons admis que :

$$(\partial n/\partial m)_{18\,°C,\ 5893\ A} = (\partial n/\partial m)_{25\,°C,\ 5461\ A}$$

Le tableau I consigne les résultats numériques obtenus.

L'erreur limite sur (s_T) calculable à partir de la sensibilité est de l'ordre de 0,03 10^{-3}/°C.

TABLEAU I

Normalités 20 °C	m	$\overline{T}$ moyenne °C	$k^\infty/\delta T$	$\delta n^\infty/\delta T$ 10^5	$(\partial n/\partial m)$ 25 °C 10^3	$s_T = -\frac{1}{m}\frac{\delta m^\infty}{\delta T}$ °C^{-1}
Cl K						
1	1,031	25,16	0,696	0,379	8,77	0,419 10^{-3}
1,5	1,572	24,76	1,39	0,760	8,25	0,586 —
2	2,129	25,15	2,28	1,24	7,75	0,756 —
2,25	2,415	25,39	2,99	1,63	7,49	0,900 —
2,75	3,003	25,28	3,92	2,14	6,98	1,02 —
3,5	3,928	25,16	5,70	3,10	6,27	1,26 —
Cl Na						
0,5	0,5061	24,82	0,885	0,482	9,51	1,001 10^{-3}
0,75	0,7616	24,74	1,407	0,767	9,28	1,085 —
1	1,0203	24,75	1,982	1,08	9,05	1,170 —
1,5	1,546	25,09	3,238	1,76	8,61	1,325 —
2	2,083	24,77	4,433	2,42	8,21	1,412 —
2,5	2,632	24,74	5,866	3,20	7,84	1,548 —
3	3,196	24,74	7,119	3,88	7,51	1,616 —
4	4,364	24,74	9,352	5,10	6,94	1,682 —
Cl_2Ba						
0,1	0,0502	25,07	0,878	0,479	30,84	3,094 10^{-3}
0,2	0,1005	25,28	1,628	0,887	30,54	2,890 —
0,5	0,2524	25,19	3,45	1,878	20,70	2,508 —
0,75	0,3800	25,03	4,58	2,499	29,00	2,270 —
1	0,5084	25,01	5,75	3,134	28,37	2,173 —
1,5	0,7682	25,12	7,96	4,33	27,22	2,074 —
2	1,032	24,80	10,00	5,47	26,26	2,017 —
Cl_2Sr						
0,1	0,0501	25,37	0,611	0,332	27,9	2,37 —
0,5	0,2517	25,08	2,19	1,19	26,7	1,77 —
0,75	0,3786	25,15	2,62	1,43	25,75	1,47 —
1,5	0,7643	25,27	4,25	2,32	23,75	1,27 —
3	1,560	25,19	5,73	3,13	20,35	0,984 —

La température de référence $\overline{T}$ n'est constante dans chaque série de mesures qu'à environ 1/4 de °C. Le phénomène semblant assez sensible vis-à-vis de la température, une part de la dispersion de nos points expérimentaux pourraient être dus aux fluctuations de T.

Comparaison avec les valeurs obtenues par différents auteurs :

Les résultats pour ClK indiquent un accord valable avec ceux obtenus à l'aide du premier montage [6].

Dans son second travail Tanner [7] a mesuré l'effet Soret par sa méthode optique « intégrale » pour différentes hauteurs a de la cuve. En prenant comme il le préconise la moyenne de ses résultats pour une concentration donnée, ramenée à l'expression $(1/m)\,(\delta m/\delta T)$, on constate une certaine discordance avec ses premières déterminations et les nôtres. Par contre dans un premier travail [8] utilisant le même principe optique il a calculé la quantité :

$$(1/\gamma)(\delta\gamma/\delta T) \qquad (6)$$

(γ) désignant la concentration moléculaire. Dans le

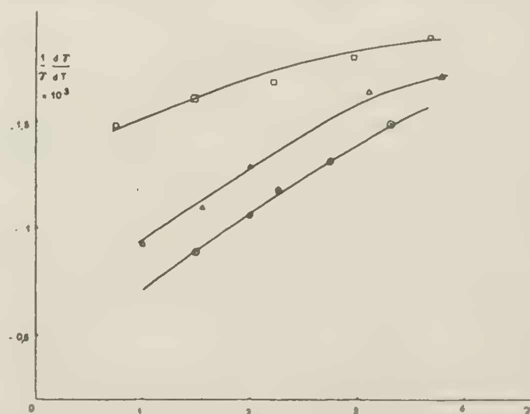


Fig. 1.

□ ClK Tanner 25-49 °C.
Δ d° 25-39 °C.
⊙ ClK Ce travail 19-31 °C.

calcul de la quantité (6), il convient de tenir compte de la variation de la densité de la solution avec la température. La comparaison des résultats de Tanner et des nôtres (*) est présentée par les courbes des figures 1 et 2; la variation de l'expression (6) avec

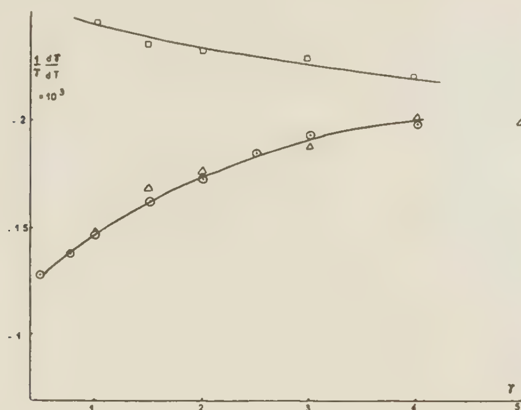


Fig. 2.

□ ClNa Tanner 25-49 °C.
Δ d° 25-39 °C.
⊙ ClNa Ce travail 19-31 °C.

la température ne paraît pas devoir s'expliquer par la seule variation du coefficient de dilatation de la solution.

La méthode de mesure utilisée par Longsworth ne semble pas permettre une confrontation directe

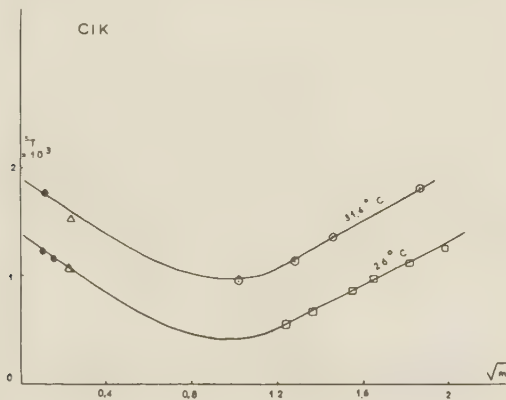


Fig. 3.

Δ Alexander — Méthode thermogravitationnelle (v. corrigées et extrapolées).
● Agar et Turner — Méthode conductimétrique (valeurs interpolées).
• Tanner — 1927.
□ Chanu et Lenoble — 1956.

(*) Pour ClK et ClNa dont on connaît des valeurs sûre du coefficient (α) de dilatation des solutions.

des résultats numériques (*). Un graphique dû à Agar (*) et reproduit sur la figure 3 montre dans l'effet de séparation un minimum auquel nous ferons allusion ultérieurement.

Signalons pour terminer qu'il ressort de l'ensemble des travaux que le coefficient Soret $s_T = \frac{1}{m}\frac{dm}{dT}$ semble assez vulnérable vis-à-vis de la température.

Mesure des potentiels de thermodiffusion.

Nous avons consigné dans le tableau II les valeurs expérimentales que nous avons obtenues pour les potentiels initiaux $(d\psi/dT)_{t=0}$ et des potentiels Soret $(d\psi/dT)_{\text{Soret}} = (d\varphi/dT)_{\text{Soret}}$. Les potentiels stationnaires en résultent immédiatement;

(7) $(d\psi/dT)t_\infty = (d\psi/dT)_{t=0} + (d\varphi/dT)_{\text{Soret}}$
(cf. II, éq. 34 à 39 et III, éq. 49).

TABLEAU II

d.d.p. de thermodiffusion à 25 °C en μV/ °C.

Normalités 20 °C	m	$\overline{T}$ moyenne °C	$(d\Psi/dT)_{t=0}$	$(d\varphi/dT)_{\text{Soret}}$
ClK				
0,1	0,1006	25,14	435,0	18,9
0,5	0,5087	25,19	331,9	9,0
1	1,031	25,16	226,7	9,1
1,5	1,572	25,08	211,6	14,7
2	2,129	25,31	181,9	20,0
2,5	2,707	25,21	146,0	24,0
3,5	3,928	25,16	114,2	34,0
ClNa				
0,1	0,1005	25,20	411,1	18,9
0,2	0,2013	25,13	356,0	15,0
0,5	0,5061	24,82	285,4	16,2
0,75	0,7616	24,74	245,6	16,6
1	1,0202	24,77	219,0	18,4
1,5	1,546	24,89	180,2	24,4
2	2,083	24,85	144,0	31,0
2,5	2,632	24,70	121,6	35,0
3	3,196	24,74	91,1	39,6
4	4,364	24,77	59,5	45,4
Cl_2Ba				
0,1	0,0502	25,07	397,2	39,0
0,2	0,1005	25,29	336,6	33,2
0,5	0,2524	25,19	263,3	23,4
0,75	0,3800	25,18	224,2	23,8
1	0,5084	25,02	202,3	25,1
1,5	0,7682	25,13	163,2	27,0
2	1,032	24,80	134,4	30,0
2,5	1,301	25,19	108,5	32,6
Cl_2Sr				
0,1	0,0501	25,37	399,0	32,0
0,5	0,2517	25.08	270,1	20,7
0,75	0,3786	25,18	237,5	17,3
1,5	0,7643	25,27	175,8	14,1
3	1,560	15,29	103,0	13,8

(*) Communications personnelles.

Pour l'ensemble des valeurs :

$$(d\psi/dT)_{t=0} > 0 \qquad (d\varphi/dT)_{Soret} > 0 \qquad (8)$$

La première inégalité corrobore un résultat enregistré dans la mesure des potentiels par les piles thermiques ([9]). La seconde est cohérente avec le signe du coefficient Soret obtenue par ailleurs.

Nous avons publié antérieurement les potentiels initiaux de thermodiffusion fournis par les piles thermiques : $(d\psi/dT)_{t=0}$ à 25° avec ClNa et ClK comme électrolytes ([9]). Il résulte des analyses précédentes que les valeurs expérimentales données par les 2 techniques devraient être identiques dans la mesure

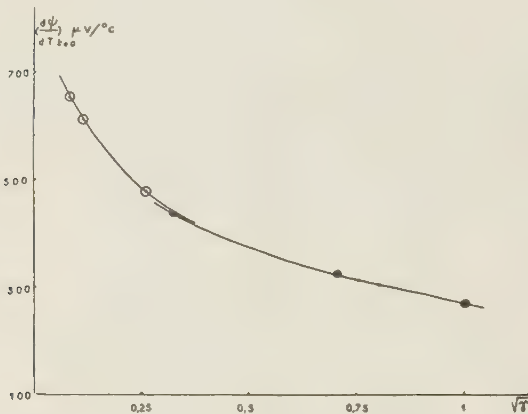


Fig. 4.

ClK à 25 °C.
⊙ Pile thermique.
● Cellule à thermodiffusion.

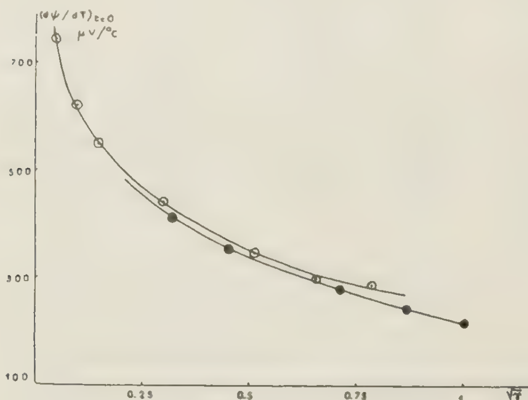


Fig. 5.

ClNa à 25 °C.
⊙ Pile thermique.
● Cellule à thermodiffusion

où les électrodes employées sont les mêmes dans les deux cas. La correction étant faite la comparaison est présentée par les figures 4 et 5. Les domaines de concentration communs étant restreints il est difficile de conclure avec certitude. Disons que l'ordre de grandeur est préservé mais pour ClNa les courbes semblent parallèles et distantes d'environ 10 μV/°C qui n'est pas tout à fait négligeable vis-à-vis des potentiels Soret. D'autres mesures comparatives seraient nécessaires.

Si l'on construit les courbes $(d\varphi/dT)_{Soret}$ fonction de m, on constate pour chacune d'elle l'existence d'un minimum net. Ainsi la méthode optique insuffisamment sensible pour les sels doués d'un faible coefficient Soret ne nous avait pas permis de mettre en évidence ce minimum. Dans ce cas une extrapolation pour les faibles concentrations se serait révélée particulièrement dangereuse. Par la suite la communication par Agar du graphique de la figure 3 a confirmé les résultats que nous avions obtenus.

L'effet Soret ne tend donc généralement pas vers 0 avec la concentration. Ce fait a son importance dans d'éventuelles applications pratiques.

Calcul des quantités de transfert.

C'est un des buts essentiels de ce travail. Aussi l'ensemble des mesures présentées revêt-il une importance particulière dans la mesure où il contribue à notre information concernant ces quantités.

Mais étant donné que l'on considère des espèces ioniques, il semble douteux à priori que l'on puisse voir lever complètement l'indétermination qui les entoure d'autant que, quelque soit le procédé mis en œuvre, c'est toujours la même quantité que l'on mesure. Nous allons voir toutefois que la situation pour les quantités de transfert n'est pas absolument la même que pour des quantités purement thermodynamiques comme les potentiels chimiques.

Détermination a partir des mesures optiques :

Les résultats consignés dans le tableau I nous permettent de calculer l'entropie de transfert globale pour la solution :

$$\sigma = \nu_1\tilde{S}_1 + \nu_2\tilde{S}_2 - (M/M_3)\tilde{S}_3 \qquad (9)$$

si l'on sait, compte tenu de (II, éq. 28), évaluer $(\partial\mu/\partial m)$. Sans se soucier ici de l'hydratation, cette dérivée partielle nous sera accessible à partir des valeurs expérimentales du coefficient molal d'activité données par les tables ([16]). Le tableau III présente les valeurs de σ en joules /°C.

Détermination a partir des mesures de potentiel :

L'ensemble des mesures de potentiel effectuées intéresse les quantités

$$(d\psi/dT)_{t=0} \qquad (d\psi/dT)_{t\,\infty} \qquad \text{et} \qquad (d\varphi/dT)_{\text{Soret}}$$

Dans les 2 premières intervient le terme $(d\Phi/dT)$ donné par l'expression (III, éq. 48).

Expression du potentiel initial :

On a, puisqu'ici $\nu_1 = - z_2 = 1$

$$\left(\frac{d\psi}{dT}\right)_{t=0} = -\frac{1}{\mathcal{F}}\left\{\frac{\partial\tilde{\mu}_{Ag}}{\partial T} - \frac{\partial\tilde{\mu}_{ClAg}}{\partial T} + \tilde{S}^{o}{}_{e_{Pt}} + \frac{\partial\tilde{\mu}_{Cl^-}}{\partial T} + \frac{t_1}{z_1}\tilde{S}_1 - t_{Cl^-}\,\tilde{S}_{Cl^-} + \left[\frac{t_1 M_1}{z_1} - t_{Cl^-}\,M_{Cl}\right]\frac{\tilde{S}_3}{M_3}\right\} \qquad (10)$$

avec :

$$\partial\tilde{\mu}_{Cl^-}/\partial T = -\,\tilde{s}_{Cl^-} \qquad (11)$$

où $(\tilde{s}_{Cl^-})$ est l'entropie spécifique molaire de l'ion Cl^-.

Posant : $\tilde{s}_{Cl^-} = (t_1 + t_{Cl^-})\tilde{s}_{Cl^-}$ et utilisant la définition des entropies de transfert molaires absolues

$$\tilde{S}_i = \tilde{S}_i{}^{(a)} - \tilde{s}_i \qquad (12)$$

on tire :

$$\left(\frac{d\psi}{dT}\right)_{t=0} = -\frac{1}{\mathcal{F}}\left\{\frac{\partial\tilde{\mu}_{Ag}}{\partial T} - \frac{\partial\tilde{\mu}_{ClAg}}{\partial T} + \tilde{S}^{o}{}_{e_{Pt}} + \frac{t_1}{z_1}\frac{\partial\tilde{\mu}}{\partial T} + \frac{t_1}{z_1}\tilde{S}_1{}^{(a)} - t_{Cl^-}\,\tilde{S}^{(a)}{}_{Cl^-} + \left(\frac{t_1 M - z_1 M_{Cl}}{z_1}\right)\frac{\tilde{S}_3}{M_3}\right\} \qquad (13)$$

expression correspondant à celle de Holtan [10] et Lepoutre [11]. L'intérêt de ce calcul est de subs-

TABLEAU III

$\nu_1\tilde{S}_1 + \nu_2\tilde{S}_2 - (M/M_3)\tilde{S}_3$ *en joules* °C^{-1} *à* 25 °C.

Normalités 20 °C	m	$1 + m\dfrac{M}{1\,000}$	$\left(\dfrac{\partial ln\, f^{+}{}_{m}}{\partial m} + \dfrac{1}{m}\right)\dfrac{dm}{dT}$	$\nu_1\tilde{S}_1 + \nu_2\tilde{S}_2 - \left(\dfrac{M}{M_3}\right)\tilde{S}_3$
—	—	—	—	—
Cl K				
0,1	0,1006	1,0075	▲ 0,808 10^{-3}	4,039
0,5	0,5087	1,0379	▲ 0,437 —	2,251
1	1,031	1,0769	0,376 —	2,010
1,5	1,572	1,1172	0,545 —	3,018
2	2,129	1,1587	0,728 —	4,183
2,5	2,707	1,2018	× 0,930 —	5,660
3,5	3,928	1,2928	1,405 —	9,008
ClNa				
0,1	0,1005	1,0059		□ 4,515
0,2	0,2013	1,0118		□ 3,867
0,5	0,5061	1,0296	0,923 10^{-3}	4,714
0,75	0,7616	1,0445	1,029 —	5,331
1	1,0203	1,0596	1,134 —	5,958
1,5	1,546	1,0904	1,459 —	7,347
2	2,083	1,1217	1,566 —	8,710
2,5	2,632	1,1538	1,841 —	10,532
3	3,196	1,1868	2,065 —	12,151
4	4,364	1,2551	2,475 —	15,401
Cl_2Ba				
0,1	0,0502	1,0105	2,490 10^{-3}	18,712
0,2	0,1005	1,0209	2,355 —	17,881
0,5	0,2524	1,0526	2,134 —	16,705
0,75	0,3800	1,0792	2,024 —	16,244
1	0,5084	1,1059	2,008 —	16,456
1,5	0,7682	1,1600	2,094 —	18,068
2	1,032	1,2150	2,222 —	20,078
Cl_2Sr				
0,1	0,0501	1,0080	1,981 10^{-3}	14,850
0,5	0,2517	1,0399	1,576 —	12,188
0,75	0,3786	1,0601	1,385 —	10,920
1,5	0,7643	1,1212	1,428 —	11,907
3	1,560	1,2476	1,578 —	14,641

▲ Valeurs extrapolées calculées à partir de la courbe (fig. 3).
× Valeur interpolée.
□ Valeurs calculées à partir des mesures de potentiel (en utilisant les nombres de transport fournis par les tables).

tituer le potentiel chimique $\tilde{\mu}$ du sel qui est calculable au potentiel chimique $\tilde{\mu}_{Cl^-}$ de l'ion Cl^- qui n'est pas en principe accessible.

Bien qu'elle soit d'accès relativement aisé, la mesure des potentiels initiaux, par la structure même de (éq. 13) offre un intérêt assez relatif quand on cherche autre chose que des valeurs limites à la concentration nulle. Il va tout autrement pour la mesure des potentiels stationnaires.

Expression du potentiel stationnaire : Il vient immédiatement compte tenu du calcul précédent : ([20, 21])

$$\left(\frac{d\psi}{dT}\right)_{t\infty} = -\frac{1}{\mathcal{F}}\left\{\frac{\partial\tilde{\mu}_{Ag}}{\partial T} - \frac{\partial\tilde{\mu}_{ClAg}}{\partial T} + \tilde{S}^{o}{}_{e_{Pt}}\right\} + \frac{1}{\mathcal{F}}\left\{\tilde{S}^{(a)}{}_{Cl-} - \frac{M_{Cl}}{M_3}\tilde{S}_3\right\} + -\frac{1}{\mathcal{F}}\left\{\frac{mM_{Cl}}{1\,000 + mM}\left[\tilde{S}_1 + \nu_{Cl-}\tilde{S}_{Cl-} - \frac{M}{M_3}\tilde{S}_3\right]\right\} \qquad (14)$$

Dans (éq. 14) le premier terme du second membre est, dans les expériences, une constante caractérisant les électrodes. Le dernier terme, correctif, est calculable à partir des mesures optiques. Il s'ensuit que la quantité :

$$\sum = \mathcal{F}\left(\frac{d\psi}{dT}\right)_{t\infty} + \frac{mM_{Cl-}}{1\,000 + mM}\left[\tilde{S}_1 + \nu_{Cl-}\tilde{S}_{Cl-} - \frac{M_3}{M}\tilde{S}_3\right] \qquad (15)$$

est directement calculable et que sa variation traduira exactement celle de la quantité de transfert :

$$\tilde{S}''{}_{Cl-} = \tilde{S}^{(a)}{}_{Cl-} - \frac{M_{Cl}}{M_3}\tilde{S}_3 \qquad (16)$$

matérialisée pour les 4 sels en fonction de $\sqrt{N}$ (N, normalité à 25 °C) par les courbes de la figure 6.

L'entropie de transfert absolue de l'ion Cl^- apparaît comme une fonction éminemment variable de

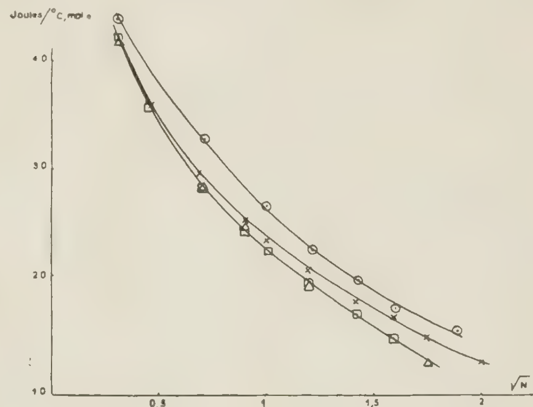


Fig. 6.

(Σ) à 25 °C
⊙ ClK
× ClNa
⊡ Cl_2Ba
Δ Cl_2Sr

la concentration bien qu'une évaluation de l'entropie $\tilde{S}_3$ de l'eau « libre » serait souhaitable avant toute conclusion. Elle dépend du cation associé.

Tentative de calcul de l'entropie de transfert absolue :

Pour atteindre $\tilde{S}^{(a)}{}_{Cl-}$ il convient d'évaluer :

TABLEAU IV

Valeurs approximatives de $\tilde{S}_3$ en joules/°C, mole pour les chlorures à 25 °C.

Normalités 20 °C	m	$\tilde{S}_3$	Normalités 20 °C	m	S_3
	Cl K			Cl Na	
0,1	0,1006	— 0,0073	0,1	0,1005	— 0,0081
0,5	0,5087	— 0,0199	0,2	0,2013	— 0,0138
1	1,031	— 0,0346	0,5	0,5061	— 0,0417
1,5	1,572	— 0,0729	0,75	0,7616	— 0,0700
2	2,129	— 0,1383	1	1,020	— 0,1033
2,5	2,707	— 0,2295	1,5	1,546	— 0,1875
3,5	3,928	— 0,4926	2	2,083	— 0,2911
			2,5	2,632	— 0,4325
			3	3,196	— 0,5890
			4	4,364	— 0,9639
	Cl_2Ba			Cl_2Sr	
0,1	0,0502	— 0,0167	0,1	0,0501	— 0,0133
0,2	0,1005	— 0,0317	0,5	0,2517	— 0,0531
0,5	0,2524	— 0,0720	0,75	0,3786	— 0,0701
0,75	0,3800	— 0,1029	1,5	0,7643	— 0,1461
1	0,5084	— 0,1361	3	1,561	— 0,3298
1,5	0,7682	— 0,2153			
2	1,032	— 0,3070			

— le premier terme du second membre de (éq. 14). En admettant les données de LATIMER [12], on trouve :

$$\frac{\partial\tilde{\mu}_{Ag}}{\partial T} - \frac{\partial\tilde{\mu}_{ClAg}}{\partial T} + \tilde{S}^o_{e_{Pt}} = -\tilde{s}^o_{Ag} + \tilde{s}^o_{ClAg} + \tilde{S}_e{}^o{}_{Pt}$$
$$= 53,871 \text{ joules/ °C mole} \qquad (17)$$

— l'entropie de transfert réduite de l'eau $\tilde{S}_3$. En n'accordant au calcul qu'une valeur d'indication, l'application de la relation (II, éq. 22) permet d'établir le tableau IV.

Ce tableau appelle quelques remarques :

I. — $\tilde{S}_3$ est aussi une fonction particulièrement variable de la concentration et tend vers 0 avec le titre de la solution justifiant ainsi pour les faibles concentrations l'approximation :

$$\tilde{S}_1 - \tilde{S}_3 \rightarrow \tilde{S}_1 \quad \text{et} \quad \tilde{S}_2 - \tilde{S}_3 \rightarrow \tilde{S}_2 \text{ quand } m \rightarrow 0$$

II. — $\tilde{S}_2$ dépend de la nature du sel dissous.

Sous les réserves déjà faites, ces conséquences semblent confirmer la profonde modification à la structure de l'eau qu'entraîne la présence d'ions électrolytiques. Il ne semble pas possible d'attribuer aux quantités de transfert de l'eau libre (non liée aux corps dissous par solvatation) une valeur indépendante de la présence de ces corps dissous (*).

On peut alors déduire $\tilde{S}^{(a)}{}_{Cl^-}$ par la relation :

$$\tilde{S}^{(a)}{}_{Cl^-} = \Sigma + 53,871 + \frac{M_{Cl}}{M_3}\tilde{S}_3 \text{ joules/ °C, mole} \qquad (18)$$

(*) ALEXANDER, en discutant de ce problème arrive à des conclusions tout à fait parallèles [13].

dont on trouvera les valeurs consignées dans le tableau (V) où l'on a également donné les quantités correspondantes de (lnγ) dans le but de vérifier la relation de LEPOUTRE [14].

$$\tilde{S}_i{}^{(a)} = 2R + R\, ln \frac{2mTk}{h^2} - R\, ln\, \gamma \qquad (19)$$

TABLEAU V

Entropie absolue de transfert molaire $\tilde{S}^{(a)}{}_{Cl^-}$ de l'ion Cl^- en joules/°C, mole.

Normalités 20 °C	ln γ	Cl K	Cl Na	Cl_2 Ba	Cl Sr_2
0,1	— 2,303	97,670	95,363	95,961	95,460
0,2	— 1,610		89,670	89,554	
0,5	— 0,693	86,765	82,973	81,729	81,931
0,75	— 0,288		79,171	77,801	78,456
1	0,	80,484	76,777	75,814	
1,5	0,406	75,714	73,623	72,224	72,195
2	0,693	73,353	70,757	69,734	
2,5	0,916	70,275	69,382		
3	1,099		66,965		65,140
3,5	1,253	68,121			
4	1,387		63,992		

L'entropie absolue de transfert de l'ion Cl^- dépend fortement de la concentration et à un degré moindre de la nature de l'ion associé.

TABLEAU VI

Valeurs de $\tilde{S}_{Cl^-} + \tilde{S}^1$, $\tilde{S}^{1(a)}$, $\tilde{S}_{Cl^-}{}^{(a)} + \tilde{S}^{1(a)}$ en joules/°C, mole à 25 °C.

Normalités 20 °C	m	Rln (χf̄m)	$\tilde{S}_{Cl^-} + \tilde{S}^1$	$\tilde{S}^{1(a)}$	$\tilde{S}_{Cl^-}{}^{(a)} + \tilde{S}^{1(a)}$
Cl K					
0,1	0,1006	— 42,6	4,009	107,718	205,4
0,5	0,5087	— 18,5	2,169	91,064	177,8
1	1,031	— 7,9	1,867	84,243	164,7
1,5	1,572	— 1,5	2,716	81,417	157,1
2	2,129	+ 3,3	3,610	78,012	151,4
2,5	2,707	+ 7,0	4,709	76,466	146,7
3,5	3,938	+ 13,6	6,968	71,811	139,9
Cl Na					
0,1	0,1005	— 42,5	4,489	68,270	163,6
0,2	0,2013	— 31,8	3,822	62,424	152,1
0,5 0,5	0,5061	— 17,8	4,579	54,489	137,4
0, 0,75	0,7616	— 11,3	5,104	51,095	130,3
1	1,0203	— 6,6	5,663	48,041	124,8
1,5	1.546	+ 0,3	6,738	43,182	116,8
2	2,083	+ 5,6	7,765	39,945	110,7
2,5	2,683	+ 10,3	9,128	36,403	105,8
3	3,196	+ 14,0	10,239	35,403	102,4
4	4,364	+ 21,1	12,271	32,826	96,8

Ce ne peut être que pour des solutions infiniment plus diluées que les nôtres que l'on pourrait envisager $\tilde{S}^{(a)}{}_{Cl^-}$ comme indépendante du cation. Autrement dit, la stricte additivité des entropies de transfert absolues n'est valable que dans le cas des solutions infiniment diluées.

$\tilde{S}^{(a)}{}_{Cl^-}$ connu, on peut calculer l'entropie de trans-

fert absolue du cation en admettant pour les entropies spécifiques molaires standard des ions les données dues à LATIMER [15] et ses collaborateurs sur la base de $\tilde{s}^{o}_{H+} = 0{,}00$. Nous donnons dans le tableau VI les résultats pour $\tilde{S}^{(a)}_{K+}$ et $\tilde{S}^{(a)}_{Na+}$ ainsi que les valeurs des entropies de transfert réduites et absolues de ClK et ClNa car on ne trouve de valeurs précises de $(\partial ln\, f_m^{\pm}/\partial T)$ que pour les sels alcalins [16].

Admettons comme simple hypothèse de calcul une structure analogue pour les entropies de transfert cinétique et phénoménologique (*). La relation (II éq. 44) permet alors d'écrire :

$$\nu_1\tilde{S}_1^{(a)} + \nu_2\tilde{S}_2^{(a)} = \nu R - \frac{\nu_1\tilde{\mu}_1^0 + \nu_2\tilde{\mu}_2^0}{S} - \nu R\, ln(a^{\pm}) \quad (20)$$

où $a^{\pm}$ ** désigne l'activité du sel. L'entropie de transfert du sel devrait présenter une dépendance linéaire vis-à-vis du logarithme de l'activité. C'est ce que les courbes de la figure 7 semblent confirmer d'une façon particulièrement remarquable.

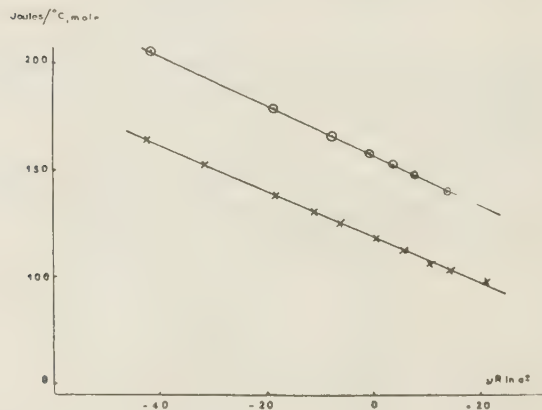


Fig. 7.

$\nu_1\tilde{S}_1^{(a)} + \nu_2\tilde{S}_2^{(a)}$ à 25 °C.
× ClNa
⊙ ClK

En conclusion il résulte de ce qui précède :

1. — S'il nous a été possible de déterminer les entropies de transfert absolues individuelles des ions (sous réserve du crédit accordé à leur évaluation), il ne semble pas que l'on soit pour autant en mesure d'évaluer les entropies de transfert réduites individuelles ni les autres quantités de transfert réduites des ions. Ces dernières demeurent inaccessibles exactement dans la même proportion où les potentiels chimiques individuels des ions restent inconnus.

2. — Alors que l'entropie absolue de transfert du sel $\nu_1\tilde{S}_1^{(a)} + \nu_2\tilde{S}_2^{(a)}$ est une fonction décroissante de la concentration, l'entropie réduite $\nu_1\tilde{S}_1 + \nu_2\tilde{S}_2$, de même que le coefficient Soret, présente un minimum vers les concentrations modérées pour devenir ensuite une fonction croissante de la concentration. Ces quantités demeurent toujours positives.

3. — A titre d'indication nous donnons le tableau suivant :

TABLEAU VII

$\nu_1\tilde{S}_1 + \nu_2\tilde{S}_2$ *dans* Cl K *et* Cl Na *à* 25 °C *en cal/mole,* °C.

	EASTMAN 0,02 N	Ce travail 0,1 N
Cl K	1,0	0,96
Cl Na	0,9	1,07

Bien que la concentration diffère notablement, l'ordre de grandeur de nos résultats reste voisin de celui obtenu par EATSMAN [17].

Calcul des nombres de transport et des coefficients de diffusion.

Outre un certain progrès dans la détermination des quantités de transfert les mesures que nous avons faites permettent de déterminer les nombres de transport (t_i) et les coefficients de diffusion D et D^T.

1) *Détermination des nombres de transport du cation :*

Dans l'expression du potentiel Soret :

$$\left(\frac{d\varphi}{dT}\right)_{Soret} = \frac{1}{\mathcal{F}}\left\{\frac{t_1}{\nu_2} - \frac{mM_2}{1\,000 + mM}\right\}\left(\nu_1\tilde{S}_1 + \nu_2\tilde{S}_2 - \frac{M}{M_3}\tilde{S}_3\right) \quad (21)$$

la seule inconnue est t_1 et doit normalement résulter des mesures du potentiel Soret et des valeurs de la quantité $\sigma = \nu_1\tilde{S}_1 + \nu_2\tilde{S}_2 - (M/M_3)\,\tilde{S}_3$ que nous avons précédemment évaluées.

Les résultats sont indiqués par les courbes de la figure 8 où l'on notera la grande dispersion des résultats qui s'explique si l'on remarque qu'une erreur de 1,5 μV sur les potentiels Soret, possible dans notre expérimentation retentit sur la seconde décimale du nombre de transport. Cette méthode s'avère donc assez peu précise et ne saurait devenir applicable qu'en augmentant considérablement la précision des mesures. Il était toutefois intéressant de faire ce calcul qui donne à titre d'indication les

(*) En réalité ALEXANDER a montré comment il convenait de distinguer ces quantités.

(**) On a $a^{\pm} = \gamma/\bar{m}m$ avec $\gamma = (\nu_+^{\nu+}\nu_-^{\nu-})^{1/\nu}$

valeurs des nombres de transport pour des domaines de concentration jusqu'ici peu explorés.

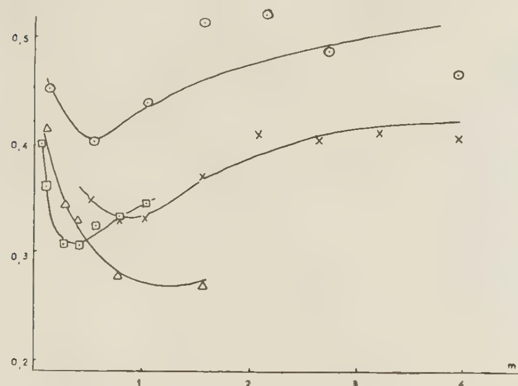


Fig. 8.
t_1 à 25 °C.
⊙ ClK
× ClNa
⊡ Cl_2Ba
Δ Cl_2Sr

2) *Détermination des coefficients de diffusion.*

Rappelons que la constante de temps de la loi phénoménologique d'établissement de l'équilibre Soret retenue ici comme approximation valable est liée au coefficient de diffusion isotherme D par :

$$D = a^2/\pi^2\Theta \qquad (22)$$

Le coefficient de thermodiffusion D^T en résulte alors par :

$$D^T = (-s_T)D \qquad (23)$$

La détermination de ces grandeurs repose donc sur celle du « temps de relaxation » du phénomène. Mais dans l'hypothèse de la loi de de Groot il se trouve que la connaissance de Θ importe également pour obtenir la valeur limite à l'équilibre, qui, atteinte au bout d'un temps infini, ne peut être donnée directement par l'expérience. Si on cherche à vérifier le caractère exponentiel de la loi expérimentale obtenue à partir des observations, dans la mesure où cette vérification sera effectuée, la constante de temps Θ et la valeur à l'équilibre seront ipso facto déterminées.

Compte tenu des remarques de Thomaes, nous n'avons retenu que les valeurs expérimentales correspondant à des temps élevés. De plus nous n'avons utilisé que les courbes construites sur les observations optiques de qualité supérieure à celle des potentiels et procédé par approximations successives.

Le tableau VIII indique un exemple de vérification où les différentes valeurs de $k\infty$ sont calculées pour des temps correspondant à 2 Θ, 3 Θ, etc...

Le tableau IX présente tout calcul fait les valeurs obtenues pour les coefficients de diffusion D et D^T à 25 °C pour les 4 sels.

Les valeurs de D coefficients intégraux vis-à-vis de la température, concordent bien avec celles que l'on trouve dans la littérature.

Alors qu'en valeur relative, les coefficients D varient peu sur toute la gamme des concentrations, les coefficients D^T assurent presque à eux seuls la variation du coefficient Soret. Ce fait aura son importance quand on cherchera à interpréter quantitativement le coefficient de diffusion sur la base des théories moléculaires.

Influence de l'hydratation des ions.

Dans les développements qui précèdent, les phénomènes ont été analysés sous la triple hypothèse :

— dissociation complète,
— associations ioniques faibles,
— hydratation ionique négligeable.

La dernière condition à l'encontre des 2 premières est certainement peu recevable, étant donné que de nombreux travaux (cf. E. Darmois et G. Sutra Darmois) ont montré que les ions en solution aqueuse sont tous plus ou moins fortement hydratés.

Aussi bien l'ensemble des quantités de transfert présentées ci-dessus doivent-elles se rapporter aux ions hydratés, c'est-à-dire au complexe ion + cortège de molécules d'eau qui l'accompagne.

$$S_i^{(H)} = S_i \text{ anhydre} + S_i \text{ eau d'hydratation} \qquad (24)$$

Cette hydratation est complexe. On peut en effet envisager :

1) une hydratation primaire où les molécules

TABLEAU VIII

Solution Cl_2Ba 1,5 N *Détermination approximative :* 140 < Θ < 145 mn.

Θ	2Θ	$k_{2\Theta}$	$k\infty$	3Θ	$k_{3\Theta}$	$k\infty$	3,5Θ	$k_{3,5\Theta}$	$k\infty$
141	280	30,33	35,06	423	33,49	35,15	493,5	34,10	35,15
142	384	30,41	36,15	426	33,43	35,11	497	34,13	35,18
143	286	30,46	35,22	429	33,48	35,24	500,5	34,14	35,20

d'eau se trouveraient fixées à l'ion par l'énorme champ électrique existant à son voisinage immédiat.

2) une hydratation secondaire due aux interactions à distance, plus ou moins labile et dépendant du phénomène étudié et de la concentration. Elle dépend également de la présence dans le voisinage de l'ion central d'autres ions de signe contraire ou de même signe.

C'est ainsi que cherchant un sens physique à la

TABLEAU IX

Valeurs de (D) *et* (D^T) *à* 25 °C.

m	Θ mn	Θ s	D × 10^5 cm² s⁻¹		$D^T \times 10^8$ cm² s⁻¹ degré⁻¹
—	—	—	—		—
Cl K					
1,031	88	5 280	1,92	± 0,04	0,805
1,572	87,5	5 250	1,93	—	1,311
2,129	85	5 100	1,99	—	1,504
2,707	82	4 920	2,06	—	1,978
3,928	77	4 520	2,19	—	2,759
ClNa					
0,5061	114,5	6 870	1,47	± 0,03	1,472
0,7616	114,5	6 870	1,47	—	1,595
1,0203	114	6 840	1,48	—	1,732
1,546	113	6 180	1,49	—	1,974
2,083	111	6 660	1,52	—	2,146
2,632	111	6 660	1,52	—	2,353
3,196	100	6 540	1,54	—	2,489
4,364	106,5	6 390	1,59	—	2,674
Cl Ba					
0,0502	163	9 780	1,04	± 0,02	3,218
0,1005	157	9 420	1,08	—	3,121
0,2524	151	9 060	1,12	—	2,811
0,3800	149	8 940	1,13	—	2,565
0,5084	145	8 700	1,16	—	2,517
0,7682	142	8 520	1,19	—	2,468
1,0323	140	8 400	1,21	—	1,234
Cl_2Sr					
0,0501	171	10 260	0,99	± 0,02	2,346
0,2517	161	9 660	1,05	—	1,859
0,3785	157	9 420	1,08	—	1,588
0,7643	148	8 880	1,14	—	1,448
1,5609	138	8 280	1,22	—	1,200

notion de chaleur de transfert (*) certains auteurs y voient la variation de la chaleur d'interaction du complexe ion + couche d'hydratation primaire avec les molécules d'eau interstitielles quand l'ion passe d'une position à une autre de température différente : selon eux la chaleur de transfert serait une mesure de la variation de l'énergie de solvatation secondaire entre les deux positions.

Si l'on veut aussi tenir compte dans ce processus de l'interaction entre les ions de divers signes, on constate que cette notion serait susceptible de s'accorder assez bien avec la conception du modèle de Eyring-Wirtz.

La forme caractéristique avec un minimum des courbes $(\nu_1\tilde{S}_1 + \nu_2\tilde{S}_2)$ fonction de m traduiraient dans ces conditions l'influence des deux types d'interaction, la partie gauche avant le minimum se rapportant plus spécialement à la modification de l'énergie de solvatation secondaire, la partie droite révélant une influence de plus en plus importante des interactions ions-ions.

Cependant de telles conclusions semblent bien hasardeuses. La forme des relations utilisées précédemment doit se trouver nécessairement modifiée si l'on tient compte de la solvatation ionique.

1) la notion de molalité (m) doit être retouchée pour garder son sens physique.

2) les masses moléculaires doivent désigner les éléments hydratés et non plus les éléments anhydres comme il a été fait ici.

3) par contre n'ayant utilisé que les valeurs expérimentales des coefficients d'activité, les valeurs employées ont peu de chance de se voir profondément modifiées.

L'ion en mouvement ne conservant que l'hydratation primaire, si on ne retient que la seconde modification, on voit aisément que les expressions proposées ci-dessus, où interviennent des masses moléculaires, prennent les formes suivantes :

$$1 + mM/1\,000 \;\rightarrow\; 1 + m(M + nM_3)/1\,000$$

$$mM_2/(1\,000 + mM) \;\rightarrow\; m(M_2 + n_2M_3)/[1\,000 + m(M + n\,M_3)].$$

où n_2 et n sont les nombres de molécules d'eau entraînées par l'ion et par la molécule et qui ne devraient pas retentir fondamentalement sur les conclusions qui précèdent.

Il n'en reste pas moins que les recherches dans ce sens, bien que particulièrement délicates, méritent d'être entreprises. Leur but est évidemment une meilleure compréhension des processus extrêmement complexes qui se déroulent dans les milieux ioniques. C'est ce que nous nous proposons de faire par la suite.

(*) Il est ici question de chaleur réduite.

BIBLIOGRAPHIE

(*) Il est ici question de chaleur réduite.
(1) J. Chanu. — *J. Chim. Phys.* (à paraître).
(2) J. Chanu. — *Thèse*, Paris, 1957.
(3) Z. Shibata et P. Holeman. — *Z. physik. Chem.*, 1931, 13, 347.
(4) P. Holeman et H. Kohner. — *Z. physik. Chem.*, 1931, 13, 338.

(5) International Critical Tables, **7**, 55 et 65.
(6) J. Chanu et J. Lenoble. — *J. Chim. phys.*, 1956, **53**, 309.
(7) C. C. Tanner. — *Trans. Far. Soc.*, 1953, **49**, 611.
(8) C. C. Tanner. — *Trans. Far. Soc.*, 1927, **23**, 75.
(9) J. Chanu. — *J. Chim. phys.*, 1954, **51**, 390.
(10) H. Holtan Jr., P. Mazur et S. R. de Groot. — *Physica*, 1953, **19**, 1109.
(11) G. Lepoutre et C. Moreau. — *J. Chim. phys.*, 1955, **52**, 498.
(12) W. M. Latimer. — *Oxidation Potentiels*, N.-Y., 1943.
(13) E. Darmois. — *L'état liquide de la matière*, Paris, 1943. K. F. Alexander. — *Z. phys. Chem. Dtsch.*, 1954, **203**, 228.
(14) G. Leman et G. Lepoutre. — *J. Chim. phys.*, 1954, **52**, 765.
(15) R. E. Powell et W. M. Latimer. — *J. Chim. phys.*, 1951, **19**, 1139.
(16) Cf. par ex. R. A. Robinson et R. H. Stokes. — *Electrolyte Solutions*, London, 1955.
(17) E. D. Eastman. — *J. amer. chem. Soc.*, 1928, **50**, 283, 292.
(18) E. Darmois. — *J. Phys. et le Rad.*, 1941, (8), **2**, 189.
19) G. Sutra. — *J. Chim. Phys.*, 1954, **43**, 189, 279, 279.

N° 50. — RECHERCHES SUR LA RÉPARTITION DE LA DENSITÉ ÉLECTRONIQUE DANS LES MOLÉCULES

III. — Influence de la nature de la fonction d'onde moléculaire sur la représentation de l'effet des liaisons chimiques,

par Monique ROUX

[*Centre de Mécanique Ondulatoire Appliquée.*]

(*Manuscrit reçu le* 17.5.58.)

SOMMAIRE

On poursuit l'étude de la fonction δ introduite dans les précédents articles [1] pour représenter l'effet de la liaison chimique sur la densité électronique dans les molécules. On montre que celle-ci met en évidence un appel très net d'électrons entre les noyaux, mais que cet appel d'électrons est beaucoup plus important lorsqu'on utilise une fonction moléculaire de type « champ-self consistant », ou interaction de configurations que dans le cas de la fonction simple L.C.A.O.

On compare les résultats obtenus avec différentes fonctions d'ondes moléculaires et on insiste sur le rôle de l'orbitale liante.

I. — Col et mont de densité associés à la liaison chimique.

Dans deux précédents articles [1], on a noté que dans la molécule de lithium, à l'idée de liaison chimique, s'associe, non pas un col, mais un mont de densité, en insistant sur le fait que ce résultat pourrait être dû à l'approximation utilisée et qu'il était nécessaire de le contrôler en utilisant d'autres fonctions d'ondes approchées.

Dans un récent travail, J.E. Faulkner [2] a réalisé le calcul S.C.F.-L.C.A.O.-M.O. pour la molécule Li^2.

Ce calcul a été réalisé en utilisant les définitions suivantes. L'Hamiltonien du système est l'hamiltonien complet à 6 électrons, expressions dans

$$\mathcal{H}(Li^2) = \sum_{\mu=1}^{6} H_\mu + \sum_{\mu=2}^{6}\sum_{\nu=1}^{\mu-1} \frac{1}{r^{\mu\nu}} + \frac{9}{R}$$

$$H_\mu = \frac{1}{2}\Delta_\mu - 3\left[\left(\frac{1}{r_a{}^\mu}\right) + \left(\frac{1}{r_b{}^\mu}\right]\right)$$

lesquelles $R = 5{,}05$ u.a., Δ_μ est le Laplacien du $\mu^{\text{ème}}$ électron, $r_a{}^\mu$ la distance du $\mu^{\text{ème}}$ électron au centre a, $r_b{}^\mu$ la distance du $\mu^{\text{ème}}$ électron au noyau b et $r^{\mu\nu}$ la distance entre les électrons.

On a étudié la configuration fondamentale du Lithium.

$$(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(2\sigma_g)^2 \qquad {}^1\Sigma_g^+$$

Les orbitales moléculaires ont été construites comme combinaisons linéaires des orbitales atomiques de Slater, les coefficients des exponentielles obtenus par variations.

Deux cas ont été traités :

A) Deux orbitales $1\sigma_g$ et $1\sigma_u$ ont été considérées comme indépendantes et on a formé l'orbitale $2\sigma_g$ à partir des fonctions $2s$ et $2p\sigma$ et d'une petite quantité de $1s$ pour assurer l'orthogonalité des 3 orbitales moléculaires obtenues.

B) Calcul S.C.F.-L.C.A.O.-M.O. complet.

Les orbitales moléculaires obtenues étaient :

Cas A.

$$1\sigma_g = 0{,}99995\,(\sigma_g 1s)$$
$$2\sigma_g = -0{,}08269\,(\sigma_g 1s) + 0{,}65851\,(\sigma_g 2s) + 0{,}30268\,(\sigma_g 2p)$$
$$1\sigma_u = 1{,}00005\,(\sigma_u 1s).$$

Cas B.

$$1\sigma_g = 0{,}99897\,(\sigma_g 1s) + 0{,}01277\,(\sigma_g 2s) - 0{,}00020\,(\sigma_g 2p)$$
$$2\sigma_g = -0{,}09727\,(\sigma_g 1s) + 0{,}66325\,(\sigma_g 2s) + 0{,}29399\,(\sigma_g 2p)$$
$$1\sigma_u = 1{,}01193\,(\sigma_u 1s) + 0{,}09225\,(\sigma_u 2s) + 0{,}04728\,(\sigma_u 2p)$$

Les fonctions $\sigma_g 1s$, $\sigma_u 1s$... sont les orbitales de symétrie du système. Nous avons utilisé ces résul-

tats de J. E. FAULKNER pour écrire la densité. La fonction d'onde totale du système s'écrit alors :

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{6\,!}}\left[1\sigma_g(1)\alpha(1)\ \ 1\sigma_g(2)\beta(2)\ \ 2\sigma_g(3)\alpha(3)\ \ 2\sigma_g(4)\beta(4)\ \ 1\sigma_u(5)\alpha(5)\ \ 1\sigma_u(6)\beta(6)\right]$$

dans les deux cas.

La densité électronique peut être notée

$$\sum_i \int \psi\psi^* \frac{d\tau}{d\tau_i} = 2\left[(1\sigma_g)^2 + (2\sigma_g)^2 + (1\sigma_u)^2\right]$$

puisque les orbitales moléculaires obtenues sont orthogonales.

La forme analytique de la densité électronique est dans le cas A

$$\begin{aligned} D_A = \ & 2{,}006838\ [1s_a{}^2 + 1s_b{}^2] \\ & + 0{,}013276\ [1s_a . 1s_b] \\ & + 0{,}433635\ [2s_a + 2s_b]^2 \\ & + 0{,}091615\ [2p\sigma_a + 2p\sigma_b]^2 \\ & - 0{,}108904\ [1s_a + 1s_b]\ [2s_a + 2s_b] \\ & - 0{,}050057\ [1s_a + 1s_b][2p\sigma_a + 2p\sigma_b] \\ & + 0{,}398636\ [2s_a + 2s_b][2p\sigma_a + 2p\sigma_b] \end{aligned}$$

et, dans le cas B :

$$\begin{aligned} D_B = \ & 2{,}031405\ [1s_a{}^2 + 1s_b{}^2] \\ & - 0{,}033200\ [1s_a . 1s_b] \\ & + 0{,}448574\ [2s_a{}^2 + 2s_b{}^2] \\ & + 0{,}863107\ [2s_a . 2s_b] \\ & + 0{,}088665\ [2p\sigma_a{}^2 + 2p\sigma_b{}^2] \\ & + 0{,}168389\ [2p\sigma_a . 2p\sigma_b] \\ & + 0{,}083186\ [1s_a 2s_a + 1s_b 2s_b] \\ & - 0{,}290216\ [1s_a 2s_b + 1s_b 2s_a] \\ & + 0{,}038096\ [1s_a 2p\sigma_a + 1s_b 2p\sigma_b] \\ & - 0{,}153280\ [1s_a 2p\sigma_b + 1s_b 2p\sigma_a] \\ & + 0{,}398696\ [2s_a 2p\sigma_a + 2s_b 2p\sigma_b] \\ & + 0{,}381249\ [2s_a 2p\sigma_b + 2s_b 2p\sigma_a]. \end{aligned}$$

A l'aide de ces expressions, nous avons calculé la variation de cette densité suivant la ligne des noyaux pour les deux cas A et B.

Une mise au point récente, sur Li^2, réalisée par KOTANI et ses collaborateurs (3) et contenant les résultats de l'application de nombreuses méthodes d'obtention de la fonction d'onde moléculaire — en particulier des méthodes d'interaction de configurations — nous a permis d'écrire également la densité électronique dans ce cas.

Parmi les nombreuses méthodes signalées, nous avons choisi dans ce travail le cas d'interaction de quatre configurations : nous l'appellerons cas C (cas 10 du travail de KOTANI).

Cette étude particulière porte sur les quatre configurations suivantes :

$$\begin{aligned} [A] &= (\sigma_{1g})^2(\sigma_{2g})^2(\sigma_{1u})^2 \\ [C] &= (\sigma_{1g})^2(\sigma_{2u})^2(\sigma_{1u})^2 \\ [E] &= (\sigma_{1g})^2(\sigma_{2g})(\sigma_{3g})(\sigma_{1u})^2 \\ [H] &= (\sigma_{1g})^2(\sigma_{1u})^2(\pi_u{}^+)(\pi_u{}^-). \end{aligned}$$

Ce cas conduit à une énergie totale de — 14,86 u.a., alors que le cas S.C.F.-L.C.A.O.-M.O. (KOTANI) donne — 14,8376 u.a. et il est assez peu différent du cas à 8 configurations qui conduit à — 14,8614 u.a. et pour lequel l'expression analytique de la densité serait un peu plus compliquée.

Dans le cas C, la fonction d'onde totale du système s'écrit :

$$\Phi_{IC} = 0{,}9276\,[A] - 0{,}1395\,[B] + 0{,}2239[E] - 0{,}2647\,[H].$$

où A, B, E et H sont des déterminants de SLATER construits pour chaque configuration sur des orbitales moléculaires elles-mêmes construites à partir des orbitales de symétrie.

Par exemple, pour A, on a :

$$[A] = \mathrm{Det}\,|\sigma_{1g}(1)\alpha(1)\ \ \sigma_{1g}(2)\beta(2)\ \ \sigma_{2g}(3)\alpha(3)\ \ \sigma_{2g}(4)\beta(4)\ \ \sigma_{1u}(5)\alpha(5)\ \ \sigma_{1u}(6)\beta(6)\,|.$$

Dans ces conditions, nous avons écrit la densité électronique

$$D = \sum_i \int \Phi\Phi^* \frac{d\tau}{d\tau_i}$$

sous la forme :

$$\begin{aligned} D = \ & 2[a^2 + b^2 + e^2 + h^2][(\sigma_{1g})^2 + (\sigma_{1u})^2] \\ & + [2a^2 + e^2][\sigma_{2g}]^2 \\ & + [2b^2 + e^2][\sigma_{3g}]^2 \\ & + [h^2][(\pi_u{}^+)^2 + (\pi_u{}^-)^2] \\ & + 2\sqrt{2}\,[ae + be][\sigma_{2g} . \sigma_{3g}]. \end{aligned}$$

si a, b, e, h sont respectivement les coefficients placés devant les configurations correspondantes dans la fonction d'onde totale Φ_{IC}.

La densité de la molécule pour le cas de l'interaction de quatre configurations, que nous appellerons cas C, prend la forme :

$$\begin{aligned} D_C = \ & 2{,}036145\ [1s_a{}^2 + 1s_b{}^2] \\ & + 0{,}071378\ [1s_a . 1s_b] \\ & + 0{,}521563\ [2s_a{}^2 + 2s_b{}^2] \\ & + 1{,}043127\ [2s_a . 2s_b] \\ & + 0{,}042010\ [2p\sigma_a{}^2 + 2p\sigma_b{}^2] \\ & + 0{,}084020\ [2p\sigma_a . 2p\sigma_b] \\ & - 0{,}272341\ [1s_a + 1s_b][2s_a + 2s_b] \\ & \ 0{,}051043\ [1s_a + 1s_b][2p\sigma_a + 2p\sigma_b] \\ & + 0{,}169945\ [2s_a + 2s_b][2p\sigma_a + 2p\sigma_b] \\ & + 0{,}024717\ [\pi_a{}^+ + \pi_b{}^+]^2 \\ & + 0{,}024717\ [\pi_a{}^- + \pi_b{}^-]^2. \end{aligned}$$

La figure 1 représente les résultats obtenus pour les 3 cas :

A) traitement S.C.F.-L.C.A.O.-M.O. incomplet;
B) traitement S.C.F.-L.C.A.O.-M.O. complet;
C) interaction de 4 configurations.

On constatera que le mont de densité observé précédemment entre la ligne des noyaux se reproduit pour les 3 cas, ce qui correspond bien à la définition que nous en avions donnée.

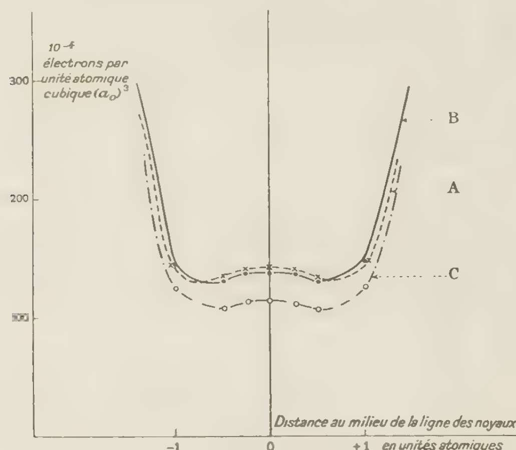


Fig. 1. — Densités suivant la ligne des noyaux.

A : Calcul par la méthode du champ-self consistant (incomplet).
B : Calcul par la méthode du champ-self consistant (complet).
C : Calcul par la méthode de l'interaction de configurations.

II. — Fonction δ associée à la liaison chimique.

Nous avons pu établir également dans ces 3 cas la fonction

$$\delta(M) = D(M) - D_f(M).$$

où $D_f(M)$ représente la somme des densités des atomes supposés non liés et placés à la même distance interatomique R que dans la molécule.

Dans les trois cas, on doit retrancher la somme de deux atomes de Lithium dans l'état ^2S et correspondant à la configuration $(1s)^2(2s)$. Dans le cas d'interaction de configurations, où on considère pour correspondre à l'étude de la molécule que les électrons $1s$ ne sont pas déplacés, il n'y a pas d'interaction de configurations et c'est également cette configuration $(1s)^2(2s)$ qui convient pour les atomes.

Les fonctions δ obtenues sont :

$$\begin{aligned}
\delta_A = {} & 0{,}006838\ [1s_a^2 + 1s_b^2] \\
& + 0{,}013276\ [1s_a . 1s_b] \\
& - 0{,}566365\ [2s_a^2 + 2s_b^2] \\
& + 0{,}867270\ [2s_a . 2s_b] \\
& + 0{,}091610\ [2p\sigma_a + 2p\sigma_b]^2 \\
& - 0{,}108904\ [1s_a + 1s_b][2s_a + 2s_b] \\
& - 0{,}050057\ [1s_a + 1s_b][2p\sigma_a + 2p\sigma_b] \\
& + 0{,}398636\ [2s_a + 2s_b][2p\sigma_a + 2p\sigma_b].
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\delta_B = {} & 0{,}031405\ [1s_a^2 + 1s_b^2] \\
& - 0{,}033200\ [1s_a . 1s_b] \\
& - 0{,}551426\ [2s_a^2 + 2s_b^2] \\
& + 0{,}863107\ [2s_a . 2s_b] \\
& + 0{,}088665\ [2p\sigma_a^2 + 2p\sigma_b^2] \\
& + 0{,}168390\ [2p\sigma_a . 2p\sigma_b] \\
& + 0{,}083186\ [1s_a 2s_a + 1s_b 2s_b] \\
& - 0{,}290216\ [1s_a 2s_b + 1s_b 2s_a] \\
& + 0{,}038096\ [1s_a 2p\sigma_a + 1s_b 2p\sigma_b] \\
& - 0{,}153280\ [1s_a 2p\sigma_b + 1s_b 2p\sigma_a] \\
& + 0{,}398696\ [2s_a 2p\sigma_a + 2s_b 2p\sigma_b] \\
& + 0{,}381249\ [2s_a 2p\sigma_b + 2s_b 2p\sigma_a].
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\delta_C = {} & 0{,}005772\ [1s_a^2 + 1s_b^2] \\
& + 0{,}071378\ [1s_a . 1s_b] \\
& - 0{,}508738\ [2s_a^2 + 2s_b^2] \\
& + 1{,}043127\ [2s_a . 2s_b] \\
& + 0{,}042010\ [2p\sigma_a^2 + 2p\sigma_b^2] \\
& + 0{,}084020\ [2p\sigma_a . 2p\sigma_b] \\
& - 0{,}272341\ [1s_a + 1s_b][2s_a + 2s_b] \\
& - 0{,}051043\ [1s_a + 1s_b][2p\sigma_a + 2p\sigma_b] \\
& + 0{,}169945\ [2s_a + 2s_b]\ [2p\sigma_a + 2p\sigma_b] \\
& - 0{,}353811\ [2s_a . 1s_a + 2s_b . 1s_b] \\
& + 0{,}024717\ [\pi_a^+ + \pi_b^+]^2 \\
& + 0{,}024717\ [\pi_a^- + \pi_b^-]^2
\end{aligned}$$

La figure 2 représente les résultats obtenus pour les trois cas : A, B et C. On constatera que la fonction

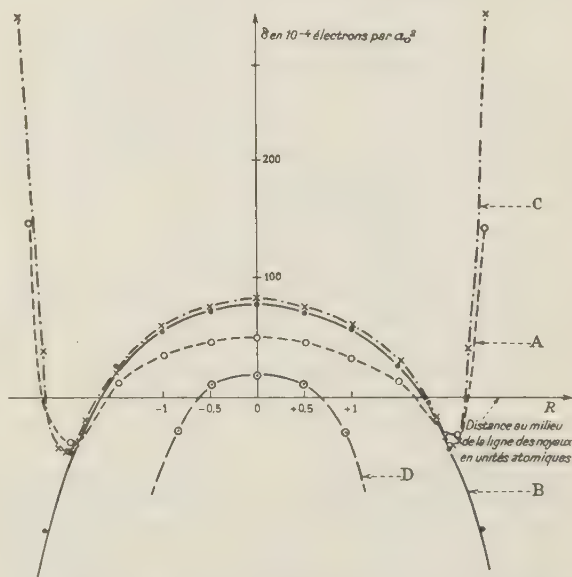


Fig. 2 *. — Variations de la fonction δ le long de la ligne des noyaux :

courbe A : calcul SCF incomplet;
courbe B : calcul SCF complet;
courbe C : calcul par la méthode de l'interaction de configurations;
courbe D : résultat du calcul antérieur par la méthode L.C.A.O.

δ met en évidence un apport très net d'électrons entre les noyaux dans tous les cas, et que dans le cas C, l'apport d'électrons au milieu de la ligne qui joint les noyaux est moins important, car, dans ce cas, une partie de la fonction δ due aux orbitales π est en dehors de la ligne des noyaux.

(*) Par suite d'une erreur matérielle il faudra lire A pour C et C pour A.

Pour avoir une idée de l'apport des orbitales π nous avons calculé δ suivant une ligne médiatrice de la ligne des noyaux. Ce résultat est reporté sur les figures 3 et 3'. On pourra constater que

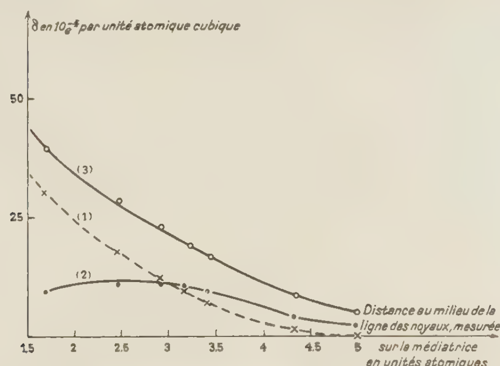


Fig. 3. — Variations de la fonction δ le long de la médiatrice à la ligne des noyaux (calcul du cas C).

courbe 1 : apport à δ des trois configurations qui ne font pas intervenir les orbitales π;
courbe 2 : apport à δ, des orbitales π;
courbe 3 : décroissance réelle de δ, somme de 1 et de 2.

l'apport à la fonction δ dû à la configuration qui fait intervenir les orbitales π vient compléter la partie de la fonction δ due aux trois autres configu-

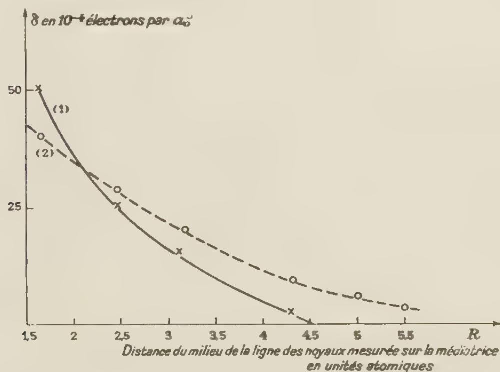


Fig. 3'. — Variations de la fonction δ le long de la médiatrice à la ligne des noyaux.

courbe 1 : cas du calcul SCF complet.
courbe 2 : cas du calcul par la méthode de l'interaction de configurations.

rations, de sorte qu'au total, la fonction δ du cas C décroît régulièrement suivant la médiatrice. Il en est de même pour le cas B, mais la fonction δ décroît plus vite la zone de liaison est donc moins étendue que dans le cas où l'on a utilisé la fonction d'interaction de configurations.

III. — Rôle de l'orbitale liante.

Pour les cas A et B, on peut écrire :

$$\delta = \delta\Phi_1 + \delta\Phi_2 + \delta\Phi_3.$$

et voir ce que chaque orbitale moléculaire apporte à la fonction δ.

On constatera qu'au total, pour la partie liaison et ceci dans les deux cas, δ se comporte à peu près comme $\delta\Phi_2$, c'est-à-dire, comme l'apport à la liaison de l'orbitale liante, les deux autres orbitales ne modifient la densité qu'au voisinage des noyaux. On met aussi nettement en évidence le rôle essentiel de l'orbitale liante sur la fonction δ.

Ces résultats sont résumés par la figure 4.

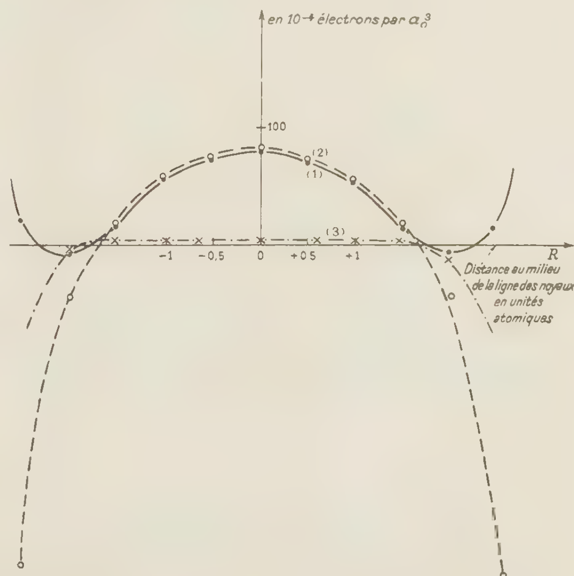


Fig. 4. — Rôle de l'orbitale liante (cas B).

courbe 1 : apport à δ de l'orbitale $2\sigma g$.
courbe 2 : fonction δ totale.
courbe 3 : apport à δ de l'orbitale $1\sigma g$.

Cette étude confirme le rôle de la fonction δ pour traiter des déplacements de charges qu'entraîne la liaison chimique, et permet une comparaison visuelle des méthodes actuelles de calcul des fonctions d'ondes moléculaires du point de vue de la densité électronique.

BIBLIOGRAPHIE

(1) M. Roux, S. Besnainou et R. Daudel. — *Journal de Chimie-Physique de France*, 1956, p. 218.
M. Roux, S. Besnainou et R. Daudel. — *Journal de Chimie-Physique*, 1956, p. 939.
(2) J. E. Faulkner. — *Journal of Chemical Physics*, 1957, V. 27, n° 2, p. 369.
(3) Eiichi Ishiguro, Kunihusa Kayama, Masao Kotani et Yukio Mizuno. — *Journal of the physical Society of Japan*, 1957, Vol. 12, p. 1355.

N° 51. — LA RÉDUCTION DU BROMATE PAR LES HALOGÉNURES ET LE MÉCANISME DES RÉACTIONS D'OXYDO-RÉDUCTION (*)

par J. SIGALLA

[*Faculté des Sciences, Université libre de Bruxelles.*]

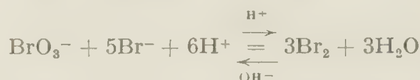
(Manuscrit reçu le 30.4.58.*)*

SOMMAIRE

L'étude cinétique de la réduction du bromate par les chlorures et par un mélange de chlorures et de bromures a mis en évidence la formation temporaire d'un composé additif entre l'oxydant et le réducteur. Une confrontation des caractéristiques des réactions $BrO_3^- + I^-$ et IO_3^- et I^- avec d'autres réactions a permis d'exclure la formation éventuelle de radicaux libres dans ces systèmes. L'examen d'un grand nombre de mécanismes indique que si la formation transitoire de composés additifs est fréquente au cours des réactions d'oxydo-réduction l'apparition de radicaux libres y est plutôt rare.

Introduction.

En solution acide les halogénates oxydent les halogénures, en milieu alcalin les halogènes se dismutent en halogénates et en halogénures. Dans le cas du brome la réaction est la suivante :



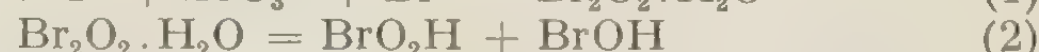
$$BrO_3^- + 5Br^- + 6H^+ \underset{OH^-}{\overset{H^+}{\rightleftharpoons}} 3Br_2 + 3H_2O$$

Ces réactions sont nombreuses : chacun des trois halogénates peut réagir avec les trois halogénures. Étudiée dans un sens aussi bien que dans l'autre, leur cinétique — qui est très complexe — a permis de découvrir les caractéristiques essentielles des mécanismes réactionnels, surtout grâce aux contributions de SKRABAL [1 à 8] et de BRAY [9 à 12].

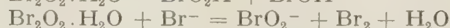
SKRABAL [4] a montré que toutes les réactions halogénate-halogénures se conforment à un mécanisme général (**), (***) :



$$2H^+ + BrO_3^- + Br^- = Br_2O_2 . H_2O \qquad (1)$$



$$Br_2O_2 . H_2O = BrO_2H + BrOH \qquad (2)$$



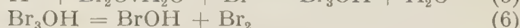
$$Br_2O_2 . H_2O + Br^- = BrO_2^- + Br_2 + H_2O \qquad (3)$$



$$2H^+ + BrO_2^- + Br^- = Br_2O . H_2O \qquad (4)$$



$$H^+ + Br_2O . H_2O + Br^- = Br_3OH + H_2O \qquad (5)$$



$$Br_3OH = BrOH + Br_2 \qquad (6)$$



$$H^+ + BrOH + Br^- = Br_2 + H_2O \qquad (7)$$

D'après ce mécanisme la réaction procède par deux sentiers réactionnels :

I : 1, 2, 4, 5, 6, 7,
II : 1, 3, 4, 5, 6, 7.

On peut en déduire huit équations cinétiques observées dans des conditions expérimentales diverses. Les étapes 2 ou 3 sont déterminantes quand la réaction se poursuit de 1 à 7 en milieu acide, les étapes 5 ou 3 sont déterminantes en sens inverse. Les autres étapes sont des équilibres rapides (laufende Gleichgewichte) ou bien, si elles suivent l'étape déterminante, elles sont pratiquement irréversibles.

Ce mécanisme repose sur trois idées fondamentales :

1° Les actes élémentaires sont mono- ou biparticulaires.

2° Les « transferts d'électrons » s'opèrent au sein de composés additifs formés à partir des produits de la réaction. Ces composés, doués d'une durée de vie suffisante pour réagir avec d'autres particules, *ne sont pas des complexes critiques* (*).

3° Il n'y a pas de formation de radicaux libres au cours de ces réactions.

(*) Cette étude fait partie de la thèse de doctorat de J. SIGALLA.

(**) Nous avons arbitrairement choisi le cas de la réaction bromate-bromure.

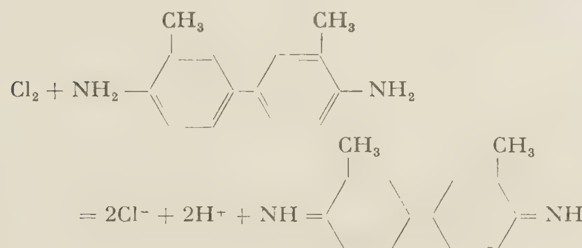
(***) Ce mécanisme est composé de réactions partielles ou *étapes élémentaires* [13] qui illustrent les modifications structurales importantes subies par le système. Chacune de ces étapes peut être décomposée en *actes élémentaires* mono ou biparticulaire à l'aide d'hypothèses plus ou moins arbitraires (vide infra : hypothèses secondaires).

(*) La limite rigoureuse entre un complexe critique et un labile intermédiaire doué d'existence chimique véritable est mal définie. A des fins pratiques, il est commode d'adopter la distinction suivante [11] : lorsque le temps de demi-transformation d'un intermédiaire formé en cours de réaction dépasse 10^{-11} secondes cet intermédiaire est un labile véritable. Ceci signifie qu'un tel intermédiaire a une durée de vie suffisante pour s'échapper de la « cage de solvant » dans laquelle il a été formé et réagir avec des particules qui ne se trouvaient pas dans son voisinage immédiat au moment de sa formation

Dans l'étude qui suit, l'auteur se propose d'examiner deux de ces idées. La seconde, à l'aide de l'étude cinétique de la réduction du bromate par les chlorures et de la réduction du bromate en présence simultanée de chlorures et bromures. La troisième à l'aide d'une confrontation des réactions halogénates-iodure avec les réactions au cours desquelles l'iodure est oxydé par transfert univalent avec formation transitoire d'iode atomique. Les conclusions de cet examen confirment le bien-fondé du mécanisme de SKRABAL (*). L'intérêt et la validité d'un mécanisme où figurent des actes triparticulaires sera examiné dans une étude ultérieure.

Partie expérimentale.

Une étude récente [18] a montré que l'*o*-tolidine ne réagit pas directement avec les bromates; la réaction est catalysée par les chlorures et les bromures et l'ordre du processus catalytique par rapport à l'amine est zéro. Le chlore et le brome réagissent *instantanément* avec l'*o*-tolidine. L'équation stoechiométrique pour le chlore est la suivante [19] :



La vitesse de réduction du bromate par les bromures et les chlorures est égale au tiers de la vitesse d'apparition de la quinonediimine quand ces réactions ont lieu en présence d'*o*-tolidine. Comme la quinone a un spectre d'absorption visible, on peut étudier la cinétique de la réaction en mesurant des absorptions en fonction du temps. De telles mesures permettent

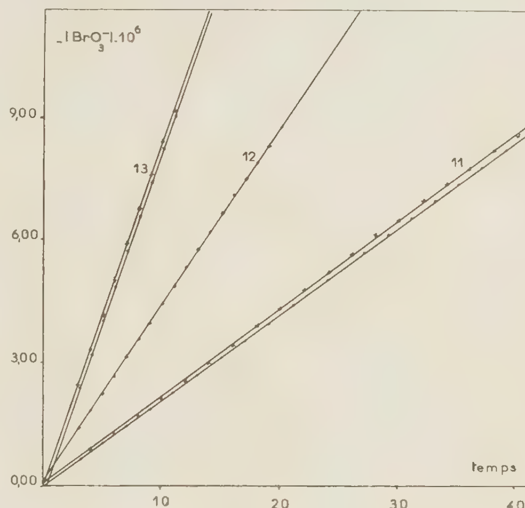


Fig. 1.

de déterminer de très petites variations de concentration en bromate car le coefficient d'extinction de la quinonediimine au maximum de son spectre est très grand ($a = 5{,}74.10^4$ en $M.l^{-1}$ quinonediimine par cm à 435 mμ). Il est possible grâce à cet avantage, d'établir les équations cinétiques de ces réactions à l'aide de la méthode différentielle des vitesses constantes [20]. Cette méthode a été utilisée tout au long de notre étude.

Les solutions sont préparées à partir de produits « pour analyse ». ClO_4Na est préparé par neutralisation exacte de $HClO_4$ par Na_2CO_3. Les absorptions sont mesurées au spectrophotomètre Beckman B. Toutes les expériences sont effectuées à 25° ± 0,1.

TABLEAU I

Influence de BrO_3^-.

Conc. en $M.l^{-1}$ — temps en mn.

$|o\text{-tol.}| = 3{,}77.10^{-5}$ $|HClO_4| = 1{,}925.10^{-2}$ $|NaCl| = 6{,}96.10^{-1}$ $|NaClO_4| = 4{,}82.10^{-1}$

$\mu = 1{,}18$.

n°	$|BrO_3^-|10^4$	$-d|BrO_3^-|10^6$	dt	$\left[v = -\frac{d|BrO_3^-|}{dt}\right]10^7$	$\frac{v}{|BrO_3^-|}.10^4$
1	9,09	5,55	39	1,42	1,56
1'	9,09	5,34	38	1,41	1,55
2	16,35	6,97	28	2,49	1,52
2'	16,35	7,06	28	2,52	1,54
3	5,45	2,56	35	0,73	1,34
3'	5,45	2,76	36	0,77	1,41

(*) SKRABAL a été le premier à avancer un mécanisme unique qui explique toutes les caractéristiques cinétiques des systèmes halogénate-halogénures. D'autres auteurs [15] [16] [17] après lui ont proposé des variantes à ce mécanisme. Ces variantes reposent généralement sur les mêmes idées fondamentales que le mécanisme de SKRABAL. Comme nous nous proposons uniquement d'examiner ces idées, nous avons plutôt choisi le mécanisme de SKRABAL pour illustrer cette discussion. Les particularités de ce mécanisme et celles des variantes ultérieures seront examinées dans une autre étude.

Avant d'être mélangés les réactifs sont amenés à l'équilibre thermique dans un thermostat. Au moment de l'addition de la moitié du dernier réactif — le bromate — le chronomètre est déclenché et le mélange réactionnel est immédiatement transvasé dans une cuvette de 1 cm d'épaisseur. La quantité de quinonediimine produite au cours du temps est déterminée au spectrophotomètre à 435 mμ. La température au sein des cuvettes est maintenue constante à l'aide d'une circulation d'eau.

La figure 1 représente le cours de quelques expériences typiques. Les résultats sont résumés en 7 tableaux.

TABLEAU II

Influence de H^+.

Conc. en $M.l^{-1}$ Temps en mn
o.tol. = $3{,}77.10^{-5}$ $KBrO_3$ = $9{,}09.10^{-4}$ NaCl = $6{,}96.10^{-1}$
$NaClO_4$| = $4{,}82.10^{-1}$ $\mu = 1{,}18$.

n°	$\|H^+\|.10^2$	$-d\|BrO_3^-\|.10^6$	dt	$v.10^7$	$\frac{v}{\|H^+\|^2}.10^4$
—	—	—	—	—	—
1	1,925	5,55	39	1,42	3,8
1′	1,925	5,34	38	1,41	3,8
4	2,69	7,43	28	2,65	3,7
4′	2,69	7,03	26	2,70	3,7
5	3,85	6,56	12	5,47	3,7
5′	3,85	6,53	12	5,45	3,7

Le tableau I montre que l'ordre par rapport à BrO_3^- est 1. Le tableau II montre que l'ordre par rapport

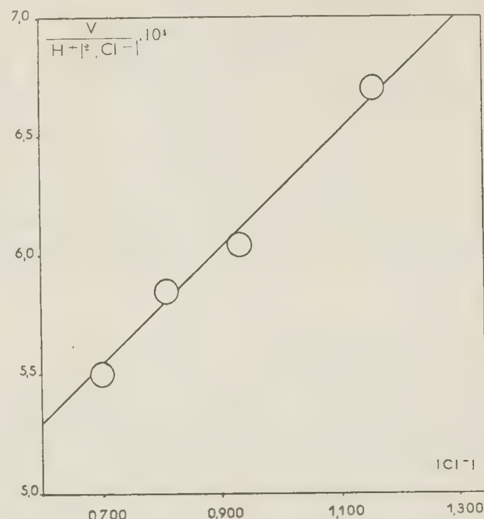


Fig. 2.

à H^+ est 2. Le tableau III montre que l'ordre apparent par rapport à Cl^- est compris entre 1 et 2.

TABLEAU III

Influence de Cl^-.

Conc. en $M.l^{-1}$ Temps en mn.
|*o*-tol.| = $3{,}77.10^{-5}$ $|KBrO_3|$ = $9{,}09.10^{-4}$ $\mu = 1{,}18$.

n°	$\|Cl^-\|.10^1$	$\|H^+\|.10^2$	$\|NaClO_4\|.10^1$	$-d\|BrO_3^-\|.10^6$	dt	$v.10^7$	$\frac{v}{\|H^+\|^2}.10^4$	$\frac{v}{\|H^+\|^2\|Cl^-\|}.10^4$	$\frac{v}{\|H^+\|^2\|Cl^-\|^2}$
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1	6,96	1,925	4,82	5,55	39	1,42	3,8	5,5	7,9
1′	6,96	1,925	4,82	5,55	38	1,41	3,8	5,5	7,9
6	8,11	2,311	3,62	5,66	22	2,57	4,8	5,9	7,3
6′	8,11	2,311	3,62	5,66	24	2,53	4,7	5,8	7,1
7	9,28	1,925	2,41	6,27	32	2,09	5,6	6,0	6,5
7′	9,28	1,925	2,41	6,71	30	2,10	5,7	6,1	6,6
8	11,6	1,925	0	6,91	24	2,88	7,8	6,7	5,8
8′	11,6	1,925	0	6,94	24	2,89	7,8	6,7	5,8

Les résultats relatifs à la réduction du bromate par les chlorures figurent aux 4 premiers tableaux.

TABLEAU IV

Influence de la force ionique.

Conc. en $M.l^{-1}$ Temps en mn.
|*o*.tol.| = $3{,}77.10^{-5}$ $KBrO_3$| = $9{,}09.10^{-4}$ $|HClO_4$ = $1{,}925.10^{-1}$
NaCl = $6{,}96.10^{-1}$.

n°	$\|NaClO_4\|.10^1$	μ	$-d\,BrO_3^-\|.10^6$	dt	$v.10^7$
—	—	—	—	—	—
9	6,03	1,32	4,76	30	1,59
1	4,82	1,18	5,55	39	1,42
1′	4,82	1,18	5,55	38	1,41
10	0	0,715	3,14	35	0,88
10′	0	0,715	3,51	40	0,89

L'examen de la figure 2 révèle que la vitesse réactionnelle est une somme de deux termes : un premier terme proportionnel à $|Cl^-|$ et un second terme proportionnel à $|Cl^-|^2$. Le tableau IV montre qu'à des forces ioniques de l'ordre de 1, la vitesse augmente rapidement avec la force ionique. Ces conclusions se résument par l'équation cinétique I :

$$-\frac{d}{dt}|BrO_3^-| = |BrO_3^-||H^+|^2\{k_I|Cl^-| + k_{II}|Cl^-|^2\} \qquad (I)$$

A 25° et à force ionique de 1,18 :

$$k_I = 3{,}9.10^{-1} \qquad k_{II} = 3{,}0.10^{-1}$$

Les résultats relatifs à la réduction du bromate par

les bromures figurent au tableau V, qui montre que l'ordre par rapport à Br^- est 1. Dans ce cas-ci, l'équation cinétique est :

$$-\frac{d}{dt}|BrO_3^-| = k_{III}|BrO_3^-||H^+|^2|Br^-| \qquad (II)$$

A 25° et à force ionique de 0,264 :

$$k_{III} = 1,3.10^2$$

Les résultats relatifs à la réduction du bromate en présence simultanée de chlorures et de bromures figurent aux deux derniers tableaux. Le tableau VI montre que la *vitesse globale en présence simultanée des deux halogénures est beaucoup plus grande que ce qu'on l'on pourrait calculer en additionnant les équations* I *et* II. Quelques vitesses mesurées dans des conditions expérimentales diverses figurent au tableau VII. L'examen de la figure 3 révèle que

TABLEAU V

Influence de Br^-.

Conc. en $M.l^{-1}$ Temps en mn

$|o\text{-tol.}| = 3,77.10^{-5}$ $|KBrO_3| = 9,09.10^{-4}$ $|HClO_4| = 1,925.10^{-2}$ $\mu = 0,264$

n°	$\|Br^-\|.10^3$	$\|NaClO_4\|.10^1$	$-d\|BrO_3^-\|.10^6$	dt	$v.10^7$	$\frac{v}{\|Br^-\|}.10^4$
—	—	—	—	—	—	—
11	5,02	2,38	7,61	36	2,11	4,2
11′	5,02	2,38	7,72	36	2,14	4,3
12	10,03	2,32	6,07	14	4,33	4,3
12′	10,03	2,32	6,13	14	4,38	4,4
13	20,1	2,26	5,87	7	8,36	4,2
13′	20,1	2,26	5,89	7	8,42	4,2

TABLEAU VI

L'*effet promotionnel.*

Conc. en $M.l^{-1}$ Temps en mn.

$|o\text{-tol.}| = 3,77.10^{-5}$ $|KBrO_3| = 9,09.10^{-4}$ $|HClO_4| = 1,925.10^{-2}$ $\mu = 0,716.$

n°	$\|Cl^-\|.10^1$	$\|Br^-\|.10^3$	$\|NaClO_4\|.10^1$	$-d\|BrO_3^-\|.10^6$	dt	$v.10^7$
—	—	—	—	—	—	—
14	6,96	0	0	3,14	36	0,87
15	0	2,01	6,96	3,31	42	0,79
16	6,96	2,01	0	10,7	3	35,7

TABLEAU VII

Influence de $Br^- + Cl^-$.

Conc. en $M.l^{-1}$ Temps en mn

$|o\text{-tol}| = 3,77.10^{-5}$ $|K\,BrO_3| = 9,09.10^{-4}$ $|HClO_4| = 1,925.10^{-2}$ $\mu = 0,264.$

n°	$\|Cl^-\|.10^2$	$\|Br^-\|10^3$.	$\|NaClO_4\|.10^1$	$-d\|BrO_3^-\|.10^6$	dt	$v.10^7$
—	—	—	—	—	—	—
17	2,32	5,02	2,15	6,62	18	3,7
17′	2,32	5,02	2,15	6,62	18	3,7
17″	2,32	5,02	2,15	5,23	14	3,7
18	4,64	2,01	1,97	6,13	20	3,1
18′	4,64	2,01	1,97	6,01	20	3,0
19	11,60	1,003	1,28	6,62	16	4,1
19′	11,60	1,003	1,28	5,92	14	4,2
20	4,64	1,003	1,97	6,88	36	1,9
20′	4,64	1,003	1,97	6,53	34	1,9
21	2,32	2,01	2,20	6,68	34	2,0
21′	2,32	2,01	2,20	6,45	34	1,9

l'équation cinétique III est valable en présence des deux halogénures :

$$-\frac{d}{dt}|BrO_3^-| = |BrO_3^-||H^+|^2 \{k_{III}|Br^-| + k'_I|Cl^-| + k_{IV}|Br^-||Cl^-|\} \quad (III)$$

k_{III} étant connu, on peut calculer k_I' et k_{IV} :

$$k_I' = 7{,}0 \qquad k_{IV} = 2{,}7 . 10^3$$

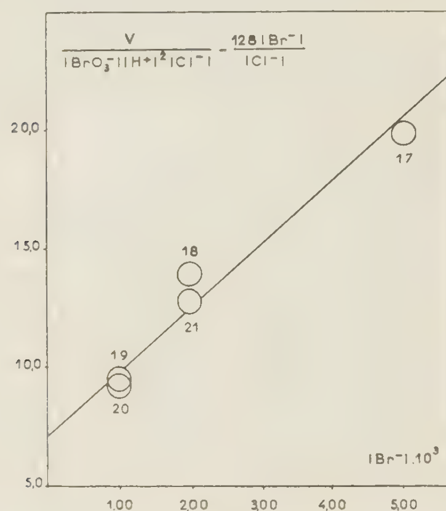


Fig. 3.

Notice bibliographique. — La réduction du bromate par les chlorures et les bromures a souvent été étudiée.

Le tableau VIII résume le résultat des études effectuées en présence d'un seul halogénure.

négligeable à des concentrations sensiblement plus petites. Le calcul montre que tous les résultats relatifs à l'oxydation de Br^- concordent entre eux compte tenu des concentrations en halogénure lors des expériences. Il n'en va pas de même avec l'oxydation de Cl^- : si les résultats de Skrabal et Schreiner (5) concordent avec notre équation I, celle-ci est difficilement conciliable avec les équations de Hirada (21) et de Lewin et Avrahami (22).

La valeur numérique des constantes cinétiques de ces réactions dépend évidemment de la force ionique. Quelques grandeurs déterminées dans des conditions voisines de celles de notre étude sont réunies au tableau IX.

TABLEAU IX

Constantes cinétiques.

Auteurs	Oxydation de	μ	k
Skrabal et Schreiner	Cl^-	0,24	$9{,}0.10^{-2}$
Lewin et Avrahami	Cl^-	0,99	$3{,}4.10^{-1}$
Cette étude (*)	Cl^-	1,18	$3{,}9.10^{-1}$
Bray et Davis	Br^-	0,19	100
Bray et Young	Br^-	0,21	190
Cette étude	Br^-	0,26	130

(*) La constante qui figure au tableau est évidemment la constante d'ordre 1 en Cl^-. L'examen du tableau IV montre que la valeur déterminée par Skrabal et Schreiner est compatible avec la nôtre.

La réduction de BrO_3^- en présence simultanée de Cl^- et de Br^- a été étudiée par Skrabal et Weberitsch (2) et par Abel et Fabian (25). Ces auteurs n'ont pas découvert l'existence de l'effet promotionnel. Skrabal et Rieder (3) par contre, ont trouvé des effets promotionnels analogues au nôtre lors de la réduction de l'iodate en présence simultanée de I^-, Br^- et Cl^-. L'auteur pense que l'autocatalyse découverte par Skrabal et Schreiner (5) lors de la réduction de ClO_3^- par Br^- en présence d'acide arsénieux peut être due à un effet promotionnel. Un effet promotionnel a aussi été découvert

TABLEAU VIII

Équations cinétiques.

Auteurs	Année	Réf.	Équation cinétique : v =
Skrabal et Schreiner	1935	5	$k\,|BrO_3^-|\,|H^+|^2\,|Cl^-|$
Hirada	1935	21	$k\,|BrO_3^-|\,|H^+|^2\,|Cl^-|_2$
Lewin et Avrahami	1955	22	$k\,|BrO_3^-|\,|H^+|^2\,|Cl^-|$
Judson et Walker	1898	23	$k\,|BrO_3^-|\,|H^+|^2\,|Br^-|$
Skrabal et Weberitsch	1915	2	$k\,|BrO_3^-|\,|H^+|^2\,|Br^-|$
Bray et Davis	1930	10	$k\,|BrO_3^-|\,|H^+|^2\,|Br^-|$
Sclar et Riesch	1936	24	$k\,|BrO_3^-|\,|H^+|^2\,|Br^-|$
Bray et Young	1932	11	$k\,|BrO_3^-|\,|H^+|^2\,|Br^-|$
Skrabal et Schreiner	1935	5	$|BrO_3^-|\,|H^+|^2\,\{k\,|Br^-| + k'\,|Br^-|^2\}$
Bray et Liebhafsky	1935	12	$|BrO_3^-|\,|H^+|^2\,\{k\,|Br^-| + k'\,|Br^-|^2\}$

Notre équation cinétique pour Cl^- et l'équation de Skrabal et Schreiner (5) pour Br^- permettent de prévoir une variation de l'ordre apparent par rapport à l'halogénure. La contribution du terme d'ordre deux sera identique à celle du terme d'ordre un quand $|Cl^-| = 1{,}3$ ou quand $|Br^-| = 9$, elle sera

la réduction de l'iodate en présence simultanée de I^-, Br^- et Cl^-. L'auteur pense que l'autocatalyse découverte par Skrabal et Schreiner (5) lors de la réduction de ClO_3^- par Br^- en présence d'acide arsénieux peut être due à un effet promotionnel. Un effet promotionnel a aussi été découvert

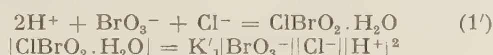
par LEWIN et AVRAHAMI [26] lors de la dismutation de l'hypochlorite en présence d'hypobromite. KING et PANDOW [27] ont découvert un effet analogue lors de la réduction de Ce^{IV}, en présence de Cl^- et de Br^-.

Discussion.

La formation transitoire de composés additifs.

Les équations cinétiques établies au cours de cette étude sont les équations prévues par le mécanisme de SKRABAL pour les réactions halogénate-halogénures.

Dans le cas de la réduction du bromate par les chlorures, on trouve la concentration du composé additif $ClBrO_2.H_2O$ par application de la loi d'action des masses à l'équilibre rapide 1′ (1′ est l'équilibre 1 où Cl^- a remplacé Br^-) :



$$2H^+ + BrO_3^- + Cl^- = ClBrO_2.H_2O \qquad (1')$$
$$|ClBrO_2.H_2O| = K'_1|BrO_3^-||Cl^-||H^+|^2$$

Ce complexe peut se décomposer au cours de deux étapes déterminantes : 2′ (analogue à 2) le long du sentier réactionnel I et 3′ (analogue à 3) le long du sentier II. La vitesse totale est la somme des vitesses partielles le long de chaque sentier et l'équation cinétique comprend deux termes :

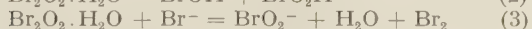
$$v = v_I + v_{II} = k'_2K_1|BrO_3^-||H^+|^2|Cl^-| + k'_3K_1|BrO_3^-||H^+|^2|Cl^-|^2$$

Cette équation est en fait l'équation I de la partie expérimentale.

Dans le cas de la réduction du bromate en présence simultanée de chlorures et de bromures, les deux équilibres 1 et 1′ sont établis simultanément et la concentration de $Br_2O_2.H_2O$ se calcule à partir de 1 comme $ClBrO_2.H_2O$ se calcule à partir de 1′. La décomposition des complexes additifs procède alors par six sentiers réactionnels. Conformément au mécanisme de SKRABAL, les étapes déterminantes sont les suivantes :



$$Br_2O_2.H_2O = BrOH + BrO_2H \qquad (2)$$



$$Br_2O_2.H_2O + Br^- = BrO_2^- + H_2O + Br_2 \qquad (3)$$



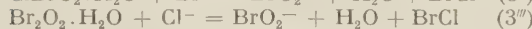
$$ClBrO_2.H_2O = ClOH + BrO_2H \qquad (2')$$



$$ClBrO_2.H_2O + Cl^- = BrO_2^- + H_2O + Cl_2 \qquad (3')$$



$$ClBrO_2.H_2O + Br^- = BrO_2^- + H_2O + BrCl \qquad (3'')$$



$$Br_2O_2.H_2O + Cl^- = BrO_2^- + H_2O + BrCl \qquad (3''')$$

La vitesse globale comprend alors une somme de six termes :

$$v = |BrO_3^-||H^+|^2\{K_1'[k_2'|Cl^-| + k_3'|Cl^-|^2 + k_3''|Br^-||Cl^-|] + K_1[k_2|Br^-| + k_3|Br^-|^2 + k_3'''|Cl^-||Br^-|]\} \qquad (IV)$$

Le calcul montre que les termes en k_3 et en k_3' ne contribuent à l'avancement de la réaction qu'à très grande concentration en halogénure. Mais dans ces conditions et en présence simultanée de deux halogénures, la contribution des termes en k_3'' et en k_3''' est la plus importante et les termes en k_3 et k_3' sont généralement négligeables. Comme les termes en k_3''' et k_3'' sont par ailleurs indiscernables, l'équation IV se réduit à l'équation III de la partie expérimentale.

Le terme d'ordre 2 en Cl^- dans l'équation de vitesse de réduction du bromate par les chlorures et l'effet promotionnel observé lors de la réduction en présence simultanée des deux halogénures confirment ainsi la formation temporaire de composés additifs au cours des réactions halogénate-halogénures.

La formation transitoire de radicaux libres.

L'étude du mécanisme des réactions d'oxydo-réduction a amené certains auteurs à énoncer le « principe de l'échange univalent obligatoire » [28 à 31]. D'après ce principe, il n'arrive jamais à plus d'un électron d'être transféré au cours d'un acte élémentaire, chacun de ces transferts étant caractérisé par l'apparition ou la disparition de radicaux libres. Un mécanisme général conforme à ce principe — adopté pourtant par de nombreux auteurs [32 à 35, 15] — n'a pas été proposé pour les réactions halogénate-halogénures. ABEL [17] a suggéré un mécanisme dans lequel apparaissent des radicaux libres. Dans ce qui suit la validité d'une telle hypothèse dans le cas de l'oxydation de l'iodure par le bromate et l'iodate sera examinée.

L'équation cinétique de la réaction bromate-iodure est bien établie [36, 5] :

$$v = k_b|BrO_3^-||I^-||H^+|^2$$

Conformément au mécanisme de SKRABAL, au cours de l'étape déterminante, le nombre d'oxydation du brome passe de + 5 à + 3 alors que celui de l'iode passe de — 1 à + 1 :



$$IBrO_2H_2O \rightarrow HBrO_2 + HIO$$

D'après la théorie de l'échange univalent obligatoire une telle transformation *doit* se faire en deux étapes : le nombre d'oxydation du brome passe d'abord de + 5 à + 4 et celui de l'iode de — 1 à 0, comme le montre l'étape déterminante hypothétique :



$$IBrO_2.H_2O \rightarrow BrO_2 + I + H_2O$$

Au cours des étapes qui suivent, le nombre d'oxydation du brome doit passer par toutes les valeurs comprises entre + 4 et — 1 avec formation tran-

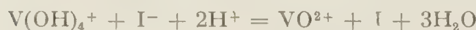
sitoire d'iode atomique chaque fois que l'iodure est oxydé.

La réactivité de l'iode atomique a été étudiée par TAUBE ([37]) et BOYER et RAMSEY ([38]). Ces derniers ont montré que ce radical libre catalyse l'oxydation de l'iodure par l'oxygène : tous les oxydants qui transforment l'iodure en iode avec formation transitoire d'iode atomique induisent ce processus d'autoxydation. Parmi ces réactions celle du pervanadyle a été le plus étudiée, elle se conforme à une équation cinétique analogue à celle de la réaction bromate-iodure ([39]) :

$$v = k_v |V(OH)_4^+| |I^-| |H^+|^2$$

L'expérience a montré qu'en présence d'oxygène, la quantité d'iode libérée par le pervanadyle est toujours plus grande que ne le prévoit la stoechiométrie, quelles que soient les conditions expérimentales ([66]). Le mécanisme du processus, établi par BOYER et RAMSEY explique ce phénomène :

Réaction inductrice :



$$V(OH)_4^+ + I^- + 2H^+ = VO^{2+} + I + 3H_2O$$



$$I + I^- = I_2^-$$



$$2I_2^- = I_3^- + I^-$$

Réaction induite :



$$O_2 + I_2^- + H^+ = I_2 + HO_2$$



$$HO_2 + 2I^- + H^+ = I_2^- + H_2O_2$$



$$H_2O_2 + 3I^- + 2H^+ = 2H_2O + I_3^-$$

C'est la présence de I_2^-, propagateur de chaînes, qui assure l'avancement de la réaction induite.

Or la quantité d'iode libérée par action du bromate sur une solution acide d'iodure se conforme *rigoureusement* à une équation stoechiométrique valable en l'absence et en *présence* d'oxygène dissous :



$$BrO_3^- + 9I^- + 6H^+ = 3I_3^- + 3H_2O + Br^-$$

Le calcul montre (annexe 1) que dans le cas où il y aurait rupture homolytique du complexe $IBrO_2.H_2O$ la concentration en I_2^- dans le système serait suffisante pour altérer cette stoechiométrie classique. L'hypothèse d'un mécanisme par radicaux libres dans le cas de la réaction bromate iodure est donc incompatible avec les propriétés de l'iode atomique et la stoechiométrie de la réaction en présence d'oxygène.

Le cas de la réaction iodate-iodure est tout à fait analogue au précédent. Ici aussi la formation transitoire de radicaux libres est exclue car la quantité d'iode libérée est conforme à une stoechiométrie classique, valable en l'absence et en présence d'oxygène dissous. L'absence de réaction parasite justifie d'ailleurs l'usage de IO_3K et BrO_3K comme étalons en analyse quantitative.

Le mécanisme des réactions d'oxydo-réduction.

Une quinzaine de particules se transforment en une dizaine d'autres particules au cours des réactions halogénate-halogénures et le nombre d'oxydation d'un des produits initiaux change de six unités. Les premiers chercheurs qui se sont intéressés à de tels processus ont compris que leur mécanisme comprend un grand nombre d'actes élémentaires caractérisés chacun par un changement de structure très simple : le système passe de l'état initial à l'état final d'une manière presque continue. Deux théories ont tenté une représentation de la quasi continuité des trans-

TABLEAU X

Quelques réactions d'oxydo-réduction dont le mécanisme est incompatible avec le principe de l'échange univalent.

Réaction	Auteurs	Réf.	Remarque
$H_2O_2 + 3I^- + 2H^+ = I_3^- + 2\ H_2O$	TAUBE	37	(*)
	SIGALLA et HERBO	20	
	SYMONS	41	
$H_2O_2 + H_2SO_3 = H_2O + 2H^+ + SO_4^=$	TAUBE et HALPERIN	42	(***)
$2HCrO_4^- + 3(CH_3)_2CHOH + 8H^+ = 2Cr^{3+} + 3(CH_3)_2CO + 8\ H_2O$	WESTHEIMER	43	(**)
	WESTHEIMER et WATANABE	44	
$2MnO_4^- + 5(CH_3)_2CHOH + 6H^+ = 2Mn^{2+} + 5(CH_3)_2CO + 8H_2O$	MERTZ, STAFFORD et WATERS	45	(**)
$2MnO_4^- + 5C_2O_4^= + 16H^+ = 2Mn^{2+} + 10CO_2 + 8H_2O$	ADLER et NOYES	46	(**)
$O_2 + 6I^- + 4H^+ = 2I_3^- + 2H_2O$	SIGALLA et HERBO	20	(*)
$BrO_3^- + 9I^- + 6H^+ = Br^- + 3I_3^- + 3H_2O$	SIGALLA	cette étude	(*)
$IO_3^- + 8I^- + 6H^+ = 3I_3^- + 3H_2O$	SIGALLA	cette étude	(*)
$S_2O_8^= + 3I^- = 2SO_4^= + I_3^-$	TAUBE	37	(***)
	voir aussi WESTHEIMER	14	

(*) Le mécanisme réactionnel ne comprend que des transferts bivalents.

(**) Le mécanisme réactionnel comprend des transferts bivalents.

(***) La réaction procède par deux sentiers, l'un caractérisé par des transferts bivalents, l'autre par des transferts monovalents.

formations au cours des réactions d'oxydo-réduction. La première est la théorie de l'échange univalent obligatoire. D'après la seconde, énoncée à l'origine par ARMSTRONG et KEKULÉ ([40]), les déplacements d'électrons s'opère au sein de composés additifs formés par combinaison temporaire de l'oxydant avec le réducteur.

Ces deux théories ont subi l'épreuve de l'expérience avec un succès inégal. Des transferts bivalents ont été mis en évidence au cours d'un grand nombre de réactions. Ce sujet a été traité dans une étude récapitulative récente de WESTHEIMER ([14]). SIGALLA et HERBO ont montré que même l'oxygène ([20]), l'eau oxygénée ([20]) et une hydroquinone ([18]) — l'*o*-tolidine — peuvent réagir par transferts bivalents. Ces dernières exceptions au principe de l'échange univalent obligatoire sont frappantes car l'étude de ces composés est à l'origine de la théorie. Le tableau X réunit quelques réactions où l'incompatibilité de cette théorie avec l'expérience est bien établie. Il est permis de souligner que non seulement les exceptions à ce principe sont très nombreuses mais qu'il est extrêmement rare que des mécanismes réactionnels inspirés par lui soient bien établis sur l'expérience.

L'apparition de composés additifs au cours des processus d'oxydo-réduction — les radicaux au sein de ces complexes sont *captifs* — a été mise en évidence dans de nombreux cas. Le tableau XI représente la formation de quelques complexes dont l'existence est douée de bonnes assises expérimentales.

La comparaison des tableaux X et XI montre que l'hypothèse de la formation transitoire de tels composés illustre bien la quasi continuité des transformations au cours des processus d'oxydo-réduction alors que la théorie de l'échange univalent, incompatible avec l'expérience doit être rejetée. Cette continuité est frappante dans le mécanisme classique proposé par BRAY et SKRABAL pour les réactions halogénate-halogénures : au sein des complexes additifs, les modifications de structure s'opèrent presque insensiblement.

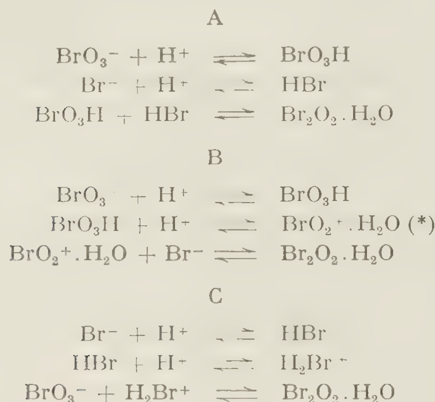
TABLEAU XI

La formation temporaire de composés additifs au cours de quelques réactions d'oxydo-réduction.

Réaction	Auteur	Réf.
$I_2 + H_3AsO_3 = IH_2AsO_3 + H^+ + I^-$	LIEBHAFSKY	47
$Cl_2 + H_2O_2 = ClOOH + H^+ + Cl^-$	CONNICK	48
$I_2 + NH_2-C_6H_3(CH_3)-C_6H_3(CH_3)-NH_2 = INH-C_6H_3(CH_3)-C_6H_3(CH_3)-NH_2 + H^+ + I^-$	HERBO, SIGALLA et JASINSKI	18
$S_2O_3^{=} + I_2 = IS_2O_3^- + I^-$	RASCHIG AWTREY et CONNICK GRIFFITH et IRVING DODD et GRIFFITH	49 50 51 52
$Br_2 + N_3^- = BrN_3 + Br^-$	GRIFFITH et IRVING	53
$Fe^{3+} + I^- = FeI^{2+}$	BRAY et HERSHEY	54
$IO_3^- + I^- + 2H^+ = I_2O_2 + H_2O$	BRAY SKRABAL	9 4
$IO_3^- + Br^- + 2H^+ = BrIO_2 + H_2O$	SKRABAL et RIEDER SKRABAL	3 4
$IO_3^- + Cl^- + 2H^+ = ClIO_2 + H_2O$	SKRABAL et RIEDER SKRABAL	3 4
$BrO_3^- + Br^- + 2H^+ = Br_2O_2 + H_2O$	SKRABAL et SCHREINER SIGALLA	5 cette étude
$BrO_3^- + Cl^- + 2H^+ = ClBrO_2 + H_2O$	SIGALLA	cette étude
$H_2CrO_4 + (CH_3)_2CHOH = HCrO_3 - OCH_3(CH_3)_2 + H_2O$	HOLLOWAY, COHEN et WESTHEIMER	55
$Mn^{3+} + C_2O_4^{=} = MnC_2O_4^+$ $Mn^{3+} + 2C_2O_4^{=} = Mn(C_2O_4)_2^-$	TAUBE TAUBE DUKE	56 57 58
$H_4IO_6^- + \begin{array}{c}CH_2OH\\ \vert \\ CH_2OH\end{array} = \left[IO_4 \begin{array}{c}CH_2OH\\ \vert \\ CH_2OH\end{array}\right]^- + 2H_2O$	DUKE	59
$CH_3 - (CHOH)_2 - CH_3 + Ce^{IV}$ = composé additi	DUKE et FORIST DUKE et PINKERTON	60 61
$Ce^{IV} + 3Cl^- = CeCl_3^+$	DUKE et BORCHERS	62
$Ce(SO_4)_3^{=} + Br^- = Ce(SO_4)_2Br^- + SO_4^{=}$	KING et PANDOW	27

Hypothèses secondaires.

Les étapes du mécanisme de Skrabal peuvent être décomposées en actes élémentaires à l'aide d'hypothèses secondaires ([13]). Trois hypothèses peuvent être envisagées pour l'étape 1 :



(*) Nous préférons $BrO_2^+.H_2O$ à BrO_2^+ parce que le bromate échange son oxygène très lentement avec l'eau, même en solution acide ([63]).

L'hypothèse A figure dans les travaux antérieurs à 1945 ([5]), l'hypothèse B dans les travaux plus récents ([64, 65, 15, 16]), l'hypothèse C n'a pas encore été avancée. Comme ces trois hypothèses ont des assises expérimentales égales, il serait arbitraire d'avancer une préférence pour l'une d'elles.

Annexe 1.

Ramsey ([66]) a montré qu'en présence d'oxygène la quantité d'iode libérée lors de l'oxydation d'un excès d'iodure par le pervanadyle est toujours plus grande que les prévisions de la stoechiométrie, quelles que soient les conditions expérimentales. Le mécanisme établi par Boyer et Ramsey ([38]) permet de calculer la concentration instantanée du propagateur de chaîne I_2^- :

$$|I_2^-|_v = \sqrt{\frac{k_v}{2k_r}|V(OH)_4^+|\,|I^-|\,|H^+|^2} \qquad (1)$$

k_r est la vitesse spécifique de la rupture.

Si la réaction bromate-iodure se conforme à la théorie de l'échange univalent obligatoire, le système contiendra une certaine concentration en I_2^- qui dépendra de la vitesse de l'étape déterminante et de la vitesse de l'acte au cours duquel cet intermédiaire disparaît. Il est extrêmement improbable que cet acte soit autre que celui du mécanisme de Boyer et Ramsey, puisque les réactions au cours desquelles deux mêmes atomes se combinent pour donner une molécule n'ont pratiquement pas d'énergie d'activation. Il est dès lors possible de calculer la concentration instantanée de I_2^- dans un tel système

$$|I_2^-|_b = \sqrt{\frac{3k_b}{2k_r}|BrO_3^-|.|I^-|.|H^+|^2} \qquad (2)$$

Le rapport suivant est calculé à partir des relations 1 et 2.

$$\frac{|I_2^-|_b}{|I_2^-|_v} = \sqrt{\frac{3k_b|BrO_3^-|\,|I^-|_b\,|H^+|^2_b}{k_v\,|V(OH)_4^+|\,|I^-|_v\,|H^+|^2_v}}$$

k_b et k_v sont connus (concentrations en $M.l^{-1}$, temps en minutes ([5, 39]).

$$k_b = 5\,350 \qquad k_v = 7{,}8$$

Considérons les conditions d'un des essais de Ramsey :

$$|I^-|_v = 2 \qquad |H^+|_v = 4$$

Considérons d'autre part les conditions d'un étalonnage iodométrique par BrO_3K :

$$|I^-|_b = 2.10^{-1} \qquad |H^+|_b = 3.10^{-1}$$

Comme $|BrO_3^-|$ au cours d'une iodométrie peut être égal à $|V(OH)_4^+|$ dans les essais de Ramsey, on trouve :

$$|I_2^-|_b = |I_2^-|_v$$

Or la réaction du bromate comme celle du pervanadyle a lieu en solution saturée en oxygène atmosphérique. L'égalité de concentration en I_2^- dans les deux systèmes devrait entraîner des conséquences identiques sur le plan de la stoechiométrie. Comme la réaction du bromate se conforme à une stoechiométrie unique et rigoureuse, indépendante de la présence d'oxygène, on en déduit que l'hypothèse de la formation de radicaux libres au cours de cette réaction est incompatible avec l'expérience.

Annexe 2.

Dans l'équation cinétique I, $k_I = 3{,}9.10^{-1}$ et dans l'équation III, $k'_I = 7{,}0$. L'existence de deux isomères du complexe $BrClO_2H_2O$ peut expliquer cette anomalie. Taube et Dogen ([67, 68]) ont montré que $Cl_2O_2.H_2O$ a une structure asymétrique : soit ClOClO (1) soit Cl Cl<(O)(O) (2). Les deux structures analogues pour $BrClO_2.H_2O$ seraient ClOBrO (1) et Cl Br<(O)(O) (2). Si l'on admet que le complexe de structure 1 se forme en présence de Cl^- et le complexe

2 en présence simultanée de Cl^- et Br^- par substitution de Cl^- au sein de Br_2O_2 et que les deux isomères se décomposent à des vitesses différentes, on explique l'inégalité des constantes cinétiques le long des deux sentiers d'ordre 1 en chlorures.

BIBLIOGRAPHIE

(1) A. Skrabal. — *Monaths. Chem.*, 1911, **32**, 815.
(2) A. Skrabal et S. R. Weberitsch. — *Monatsh. Chem.*, 1915, **36**, 211.
(3) A. Skrabal et R. Rieder. — *Z. Elektrochem.*, 1924, 30, 123.
(4) A. Skrabal. — *Z. Elektrochem.*, 1934, **40**, 243.
(5) A. Skrabal et H. Schreiner. — *Monatsh. Chem.*, 1935, **65**, 213.
(6) A. Skrabal. — *Monatsh. Chem.*, 1939, **72**, 200.
(7) A. Skrabal. — *Monatsh. Chem.*, 1939, **72**, 223.
(8) A. Skrabal. — *Monatsh. Chem.*, 1941, **73**, 269.
(9) W. C. Bray. — *J. amer. chem. Soc.*, 1930, **52**, 3580.
(10) W. C. Bray et P. R. Davis. — *J. amer. chem. Soc.*,1930, **52**, 1427.
(11) W. C. Bray et H. A. Young. — *J. amer. chem. Soc.*, 1932, **54**, 4284.
(12) W. C. Bray et H. A. Liebhafsky. — *J. amer. chem. Soc.*, 1935, **57**, 41.
(13) J. Sigalla et C. Herbo. — *J. Chim. Phys.*, 1958, **55**, 407.
(14) F. H. Westheimer. — Dans « *The Mechanism of Enzym Action* » Mc Elroy et Glass édit. p. 321, Joh Hopkins Press, Baltimore, 1954.
(15) K. J. Morgan. — *Quat. Rev.*, 1954, **8**, 123.
(16) J. O. Edwards. — *Chem. Rev.*, 1952, **50**, 454.
(17) E. Abel. — *Monatsh. Chem.*, 1951, **82**, 751.
(18) C. Herbo, J. Sigalla et M. Jasinski. — En cours de publication.
(19) A. Berger et J. Verbestel. — *Bull. Centre Belge d'Étude et Document. Eaux* (Liége), 1950, **9**, 545.
(20) J. Sigalla et C. Herbo. — *J. Chim. Phys.*, 1957, **54**, 733.
(21) J. Hirada. — *J. Chem. Soc. Japan*, 1935, **10**, 97.
(22) M. Lewin et M. Avrahami. — *Bull. Res. Council, Israël*, 1955, 5, A 56.
(23) W. Judson et J. W. Walker. — *Journ. Chem. Soc.*, 1898, **73**, 410.
(24) M. Sclar et C. Riesch. — *J. amer. chem. Soc.*, 1936, **58**, 667.
(25) E. Abel et F. Fabian. — *Monatsh. Chem.*, 1938, **71**, 153.
(26) M. Lewin et M. Avrahami. — *J. amer. chem. Soc.*, 1955, **77**, 4491.
(27) E. L. King et M. L. Pandow. — *J. amer. chem. Soc.*, 1953, **75**, 3063.
(28) F. Haber et J. Weiss. — *Proc. Roy. Soc.* (London), 1934, **A 147**, 332.
(29) J. Weiss. — *Naturwissenschaften*, 1935, **23**, 64.
(30) L. Michaëlis et M. P. Schubert. — *Chem. Rev.*, 1938, **22**, 437.
(31) L. Michaëlis. — *Biol. Bull.*, 1949, **96**, 293.
(32) K. J. Laidler. — *Chemical Kinetics*, Mc Graw Hill, N.-Y., 1950, p. 342,
(33) N. Uri. — *Chem. Rev.*, 1952, **50**, 375.
(34) E. Abel. — *Monatsh. Chem.*, 1948, **79**, 179.
(35) M. H. Gorin. — *Cold Spring Harbor Symp. Quant. Biol.*, 1939, **7**, 146.
(36) R. H. Clarke. — *J. Phys. Chem.*, 1906, **10**, 679.
(37) H. Taube. — *J. amer. chem. Soc.*, 1942, **64**, 161.
(38) M. H. Boyer et J. B. Ramsey. — *J. amer. chem. Soc.*, 1953, **75**, 3802.
(39) J. B. Ramsey, E. L. Colichman et L. C. Pack. — *J. amer. chem, Soc.*, 1946, **68**, 1965.
(40) J. W. Mellor. — *Chemical Statics and Dynamics*, Longmans Green, London, 1904, p. 316.
(41) R. C. Symons. — *J. Chem. Soc.*, 1955, 273.
(42) J. Halperin et H. Taube. — *J. amer. chem. Soc.*, 1952, **74**, 380.
(43) F. H. Westheimer. — *Chem. Rev.*, 1949, **45**, 419.
(44) F. H. Westheimer et W. Watanabe. — *J. chem. Phys.*, 1949, **17**, 61.
(45) J. H. Merz, G. Stafford et W. A. Waters. — *J. Chem. Soc.*, 1951, 638.
(46) S. J. Adler et R. M. Noyes. — *J. amer. chem. Soc.*, 1955, **77**, 2036.
(47) H. A. Liebhafsky. — *J. Phys. Chem.*, 1931, **35**, 1648.
(48) E. R. Connick. — *J. amer. chem. Soc.*, 1947, **69**, 1509.
(49) F. Raschic. — *Ber d. Chem. Ges.* 1915, **48**, 2088.
(50) A. D. Awtrey et R. E. Connik. — *J. amer. chem. Soc.*, 1951, 73, 1341.
(51) R. O. Griffith et R. Irving. — *Trans. Far. Soc.*, 1949, **45**, 305.
(52) G. Dodd et R. O. Griffith. — *Trans. Far. Soc.*, 1949, **45**, 546.
(53) R. O. Griffith et R. Irving. — *Trans. Far. Soc.*, 1949, **45**, 563.
(54) W. C. Bray et A. V. Hershey. — *J. amer. chem. Soc.*, 1936, **58**, 1760.
(55) F. Holloway, M. Cohen et F. H. Westheimer. — *J. amer. chem. Soc.*, 1951, **73**, 65.
(56) H. Taube. — *J. amer. chem. Soc.*, 1947, **69**, 1418.
(57) H. Taube. — *J. amer. chem. Soc.*, 1948, **70**, 1216.
(58) F. R. Duke. — *J. amer. chem. Soc.*, 1947, **69**, 3054.
(59) F. R. Duke. — *J. amer. Chem. Soc.*, 1949, **71**, 2790.
(60) F. R. Duke et A. A. Forist. — *J. amer. chem. Soc.*, 1949, **71**, 2790.
(61) F. R. Duke et R. C. Pinkerton. — *J. amer. chem. Soc.*, 1951, **73**, 3045.
(62) F. R. Duke et C. E. Borchers. — *J. amer. chem. Soc.*, 1953, **75**, 5186.
(63) H. Taube et J. Halperin. — *J. amer. chem. Soc.*, 1952, **74**, 375.
(64) K. J. Morgan, M. G. Peard et C. F. Cullis. — *Journ. Chem. Soc.*, 1951, 1865.
(65) E. Abel. — *Helv. chim. Acta.*, 1950, **33**, 785.
(66) J. B. Ramsey. — *J. amer. chem. Soc.*, 1927, **49**, 1138.
(67) H. Taube et H. Dodgen. — *J. amer. chem. Soc.*, 1949, **71**, 2501.
(68) H. Taube et H. Dodgen. — *J. amer. chem. Soc.*, 1949, **71**, 3330.

N° 52. — ACTION DES RAYONNEMENTS U.V. ET γ SUR LES SOLUTIONS D'ACRIDINE

III. Rendement quantique de la réaction de l'acridine et de la méthyl-9 acridine avec le tétrachlorure de carbone ($\lambda \sim 3600$ Å).

par Nina IVANOFF.

[*Laboratoire de Chimie Physique, Faculté des Sciences de Paris,* 11, *rue Pierre-Curie.*]

(*Manuscrit reçu le* 17.6.58.)

SOMMAIRE

a) Les mesures de la vitesse de consommation de l'acridine et de la méthyl-9-acridine au cours d'irradiation de leurs solutions par les rayons ultraviolets de 3600 Å et la détermination des quantités du sel d'acridinium correspondant formé, ont démontré que : 1) le rendement quantique Q de l'acridine consommée $Q_{acridine} \sim 4{,}5$ à 5×10^{-3} à 30°; 2) le rendement quantique Q du méthyl-9-acridine consommée, $Q_{m\text{-}acridine} \sim 3{,}16 \times 10^{-3}$ et celui du sel de méthyl-9-acridinium formé, $Q_{sel} \sim 2{,}35 \times 10^{-3}$ à 31°; 3) $Q_{m\text{-}acridine}$ et Q_{sel} sont indépendants de l'intensité et de la concentration initiale de la méthyl-9-acridine; 4) $Q_{m\text{-}acridine}$ et Q_{sel} dépendent de la température ($E^{\ddagger} \sim 7$ à 8 Kcal/Mol; 5) le rapport des rendements quantiques Q anthracène/Q acridine ~ 100.

b) Les réactivités de l'acridine et de l'anthracène envers le tétrachlorure de carbone sous l'action des rayons γ sont du même ordre de grandeur.

Dans une précédente publication (1) nous avons montré que l'acridine (de même que la méthyl-9 acridine) réagissait sous l'action des rayons ultraviolets, de longueur d'onde égale ou supérieure à 3 100 Å, avec le tétrachlorure de carbone. Les produits de cette réaction étaient un sel d'acridinium de formule générale $C_{13}H_9N, CCl_4$ et un ou plusieurs composés halogénés qui n'ont pas été identifiés. Nous avons attribué la formation de ces corps à la réactivité particulière de la molécule d'*acridine excitée.* Cependant les résultats obtenus jusqu'ici ne pouvaient pas nous renseigner de manière certaine sur le mécanisme de la réaction entre l'acridine excitée et le tétrachlorure de carbone.

Dans le présent travail nous nous sommes attachés à l'étude *quantitative* de la cinétique de cette réaction. Nous avons déterminé la vitesse de la consommation de la méthyl-9-acridine et celle de la formation du sel de méthyl-9-acridinium pendant l'irradiation ($\lambda \sim 3\,600$ Å) en fonction : de *l'intensité* lumineuse, de la *concentration*, et de la *température.* Pour effectuer cette étude nous avons préféré la méthyl-9-acridine parce que le sel d'acridinium fourni par ce corps est plus stable que celui obtenu à partir d'acridine. Nous avons toutefois réalisé quelques expériences analogues avec les solutions d'acridine et d'anthracène.

Les principaux résultats obtenus sont réunis dans le tableau I et la figure 1, tandis que les techniques et les appareils employés sont décrits dans la partie

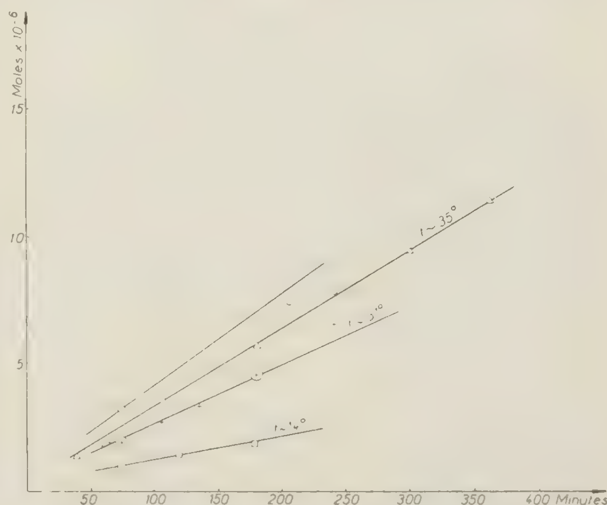


Fig. 1. — Formation du sel méthyl-9 acridinium [$C_{14}H_{12}N$, $C\,Cl_4$]. Intensité de la lumière absorbée = $11{,}5 \times 10^{-5}$N quanta/mn ($\lambda \sim 3\,600$ Å).

○ Conc. 1×10^{-3}; t ~ 48°
Δ Conc. 5×10^{-3}; t ~ 38°.
+ Conc. 1×10^{-3}; t ~ 31°.
⊕ Conc. 1×10^{-2}; t ~ 31°.
□ Conc. 1×10^{-3}; t ~ 14°.

expérimentale de cet article. La réalisation d'un dispositif optique permettant l'étude quantitative

rigoureuse de cette réaction est difficile étant donné, d'une part son rendement quantique faible, et d'autre part la formation d'un corps solide qui adhère aux parois du récipient. L'erreur expérimentale dans certains cas peut atteindre une valeur de ± 15 %.

TABLEAU I

Exp. N°	Composé irradié (CCl_4)	Intensité absorbée par 20 cm³, quanta/mn	Température °C	Temps d'irradiation Mn	Concentration initiale Mol/l	Sel formé Moles × 10^6	Composé disparu Moles × 10^6	Rapport Sel formé/comp. disparu
—	—	—	—	—	—	—	—	—
10_1	méthyl-9-acridine	$1,15 \times 10^{-5}$ N	48 ± 2	75	$1,0 \times 10^{-3}$	3,2	4,4	0,74
10_2	—	—	—	135	—	5,0	8,2	0,61
10_3	—	—	—	205	—	7,5	12,6	0,61
2_1	—	—	38	40	$5,0 \times 10^{-3}$	1,4	—	—
2_2	—	—	—	105	—	3,65	—	—
2_3	—	—	—	180	—	5,8	—	—
2_4	—	—	—	240	—	8,0	—	—
2_5	—	—	—	300	—	9,5	—	—
2_6	—	—	—	360	—	11,6	—	—
13	—	$1,15 \times 10^{-6}$ N	—	1 200	$1,5 \times 10^{-3}$	4,7	6,6	0,71
6_1	—	$1,15 \times 10^{-5}$ N	31 ± 1	60	$1,0 \times 10^{-2}$	1,8	3,6	0,54
11_1	—	—	—	75	$1,0 \times 10^{-3}$	1,9	3,8	0,74
9_1	—	—	—	105	—	2,8	—	—
9_2	—	—	—	135	—	3,35	—	—
11_2	—	—	—	135	—	3,75	5,2	0,72
9_3	—	—	—	180	—	4,6	7,2	0,64
6_2	—	—	—	180	$1,0 \times 10^{-2}$	5,0	—	—
6_3	—	—	—	240	—	6,7	—	—
12_1	—	—	14 ± 2	75	$1,0 \times 10^{-3}$	1,0	1,6	0,64
12_2	—	—	—	120	—	1,5	2,5	0,61
12_3	—	—	—	180	—	1,9	3,4	0,56
7	acridine	—	—	180	—	3,2	6,0	
8	anthracène	—	30	2	—	—	10,0	

moyenne = 0,65

Nous croyons que l'examen du tableau I et de la figure 1 permet de tirer les conclusions suivantes : 1) la formation du sel de méthyl-9-acridinium ($C_{14}H_{12}N, CCl_4$) *est proportionnelle* au temps d'irradiation ; 2) le rendement quantique Q du sel de méthyl-9-acridinium est $Q_{sel} \sim 2,35 \times 10^{-3}$ à 31°, celui de la réaction globale $Q_{m\text{-acridine}} \sim 3,6 \times 10^{-3}$; 3) les rendements quantiques Q_{sel} et $Q_{m\text{-acridine}}$ sont *indépendants de l'intensité lumineuse* et de la concentration initiale de la méthyl-9-acridine, par contre Q_{sel} et $Q_{m\text{-acridine}}$ *dépendent de la température* ; 4) on déduit de la variation de Q_{sel} avec la température l'énergie d'activation $E^{\ddagger} = 7$ à 8 kcal/mol. (fig. 2); 5) le rendement quantique de l'acridine est légèrement supérieur à celui de la méthyl-9-acridine (ordre de grandeur, $Q_{acridine} = 4,5$ à 5×10^{-3} à 30°; 6) le rendement quantique de l'anthracène pour la même réaction et dans les mêmes conditions est beaucoup plus élevé, $Q_{anthracène} \sim 4,3 \times 10^{-1}$ à 30°, en bon accord avec BOWEN (²) qui trouve $Q_{anthracène} = 4,0 \times 10^{-1}$.

Depuis les travaux de BOWEN et ROHATGI(²) sur la photochimie de l'anthracène, on sait que ce corps réagit avec le tétrachlorure de carbone sous l'action de la lumière ultra-violette. L'analyse des composés isolés après l'irradiation, de même que l'évolution du spectre de la solution pendant l'irradiation, ont conduit ces auteurs à admettre que la molécule d'anthracène excitée est capable d'arracher un atome de chlore à la molécule du tétrachlorure de

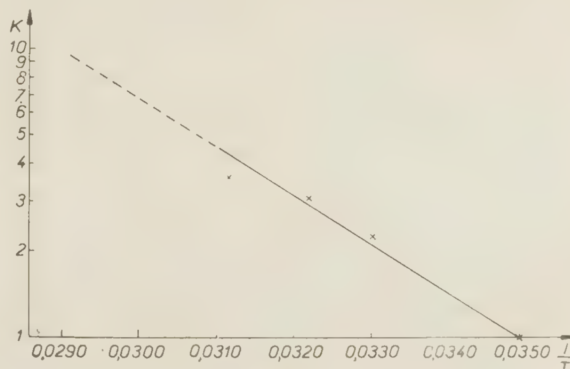
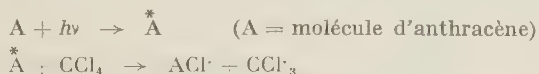


Fig. 2.

carbone pour donner naissance au radical ACl·, d'après le schéma suivant :



Etant donné la similitude des structures élec-

troniques de l'anthracène et de l'acridine, il est normal de supposer que ces deux corps réagissent dans leur état d'énergie excité suivant le même mécanisme. Dans ce cas le rapport trouvé des rendements quantiques $Q_{anthracene}/Q_{acridine} \sim 100$ semble indiquer que l'azote présent dans la molécule d'acridine joue un rôle désactivant dans cette réaction. Il est toutefois possible de se représenter des modes de réaction différents de celui proposé par Bowen, nous en avons déjà parlé dans notre article précédent. Cependant il nous semble que les renseignements acquis au cours du présent travail ne permettent pas de conclure avec certitude à l'un ou à l'autre des mécanismes possibles. Les recherches sont en cours afin d'approfondir l'étude de cette réaction.

D'autre part il nous a paru intéressant de comparer la réactivité de l'acridine sous l'effet des rayons γ à celle de l'anthracène. Cette étude n'en est qu'à son début, cependant d'après les premiers résultats obtenus, il semble que les rendements des réactions de ces deux corps avec le tétrachlorure de carbone sont du même ordre de grandeur. Nous avons trouvé que les quantités consommées de l'acridine et de l'anthracène sont à peu près la moitié de celle du diphényl-picryl-hydrazyle (DPPH) irradié dans les mêmes conditions.

Partie expérimentale.

Les produits utilisés dans nos expériences étaient : de l'acridine commerciale recristallisée plusieurs fois dans l'alcool dilué, en présence du charbon actif; de la méthyl-9-acridine préparée par les Laboratoires du Bois de Boulogne et le tétrachlorure de carbone pur Merck.

La Source des rayons U.V. était une lampe Philips P.W. 125 W dont le maximum d'émission correspond aux raies 3 660 Å du Hg. L'enveloppe spéciale de cette lampe constitue le filtre optique correspondant.

Conditions d'irradiation. Afin d'utiliser le maximum de la lumière émise par la lampe, toutes les irradiations étaient réalisées dans un réflecteur ellipsoïdal en Al poli. La source lumineuse était fixée suivant l'axe d'un des foyers de l'ellipse tandis que l'ampoule à irradier occupait l'axe de l'autre foyer. L'emploi du thermostat classique n'étant pas possible dans les conditions de montage ci-dessus, l'ampoule se trouvait placée dans un petit récipient en verre à circulation d'eau. Ce dispositif nous a permis de régler la température suivant l'expérience à $\pm 2°$ près. L'agitation se faisait à l'aide d'un agitateur magnétique.

Pour varier l'intensité lumineuse nous avons réalisé un filtre optique constitué d'un récipient cylindrique creux en verre à double parois (l'épaisseur entre les parois était de 1 cm) contenant une solution aqueuse d'acridine dans HCl, 5N, de concentration bien déterminée (*). Nous avons préalablement établi que le spectre d'absorption de cette solution restait le même pendant 24 heures d'irradiation dans les conditions expérimentales décrites plus haut. L'ampoule à irradier était introduite dans le creux du filtre cylindrique. Dans ce cas les solutions étudiées n'étaient pas thermostatées.

Chaque expérience du tableau I correspond à l'irradiation d'une ampoule cylindrique en pyrex, de 2 cm de diamètre, munie d'un agitateur magnétique et contenant 20 cm³ de la solution à irradier, scellée sous vide après 5 dégazages successifs. La partie de l'ampoule au-dessus du niveau du liquide était enveloppée dans une feuille en Al.

Actinométrie. L'intensité lumineuse était déterminée d'après la méthode de Parker ([3]), modifiée par Baxendale ([4]) : le fer trivalent du ferrioxalate de K est réduit sous l'effet de la lumière ultraviolette à l'état de fer ferreux. Le nombre d'ions ferreux formés est dosé par colorimétrie en présence d'*o*-phénanthroline. Le rendement quantique de cette réaction est égal à 1,2 ($\lambda = 3\,660$ Å).

Étant donné que dans les conditions expérimentales décrites ci-dessus, l'absorption par les solutions étudiées est totale (**), nous nous sommes bornés à mesurer périodiquement l'intensité lumineuse absorbée par 20 cm³ de la solution du ferrioxalate de K, dans les conditions de géométrie identiques à celles des expériences en question. La valeur trouvée était : $1{,}4 \times 10^{-5} \pm 12\ \%$ moles Fe^{++}/mn en absence du filtre acridine, HCl.

Méthodes analytiques. Le sel de méthyl-9-acridinium était dosé, après filtration et dissolution dans l'alcool (***) par colorimétrie à l'aide du spectrophotomètre Unicam. Nous avons préalablement établi que les solutions alcooliques de ce corps (****) suivaient la loi de Beer dans le domaine de longueur d'onde de 3 200 à 4 000 Å.

Au cours de ce travail, nous avons pu constaté que la réaction photochimique entre le tétrachlorure de carbone et l'acridine (de même la méthyl-9-acridine) se traduisait, comme dans le cas d'anthracène (Bowen et Rohadgi), par l'effacement de son maxi-

(*) $2{,}34 \times 10^{-4}$ M dont la transmission pour la raie 3 660 Å est de l'ordre de 10 %, voir tableau I, exp. n° 13. Ce résultat étant vérifié par l'actinométrie.

(**) Coefficient d'extinction, respectivement, de l'acridine, de la méthyl-9-acridine et de l'anthracène pour les rayons de λ égal à 3600 Å est : $1{,}05 \times 10^4$; $1{,}0 \times 10^4$ et 8×10^3.

(***) Toutes ces opérations étaient faites sous atmosphère d'azote dans un caisson spécialement construit pour cet usage.

(****) Nous avons publié le spectre de ce corps dans notre publication précédente ([1]).

mum d'absorption correspondant au domaine de λ de 3 600 Å. En se basant sur cette propriété, nous

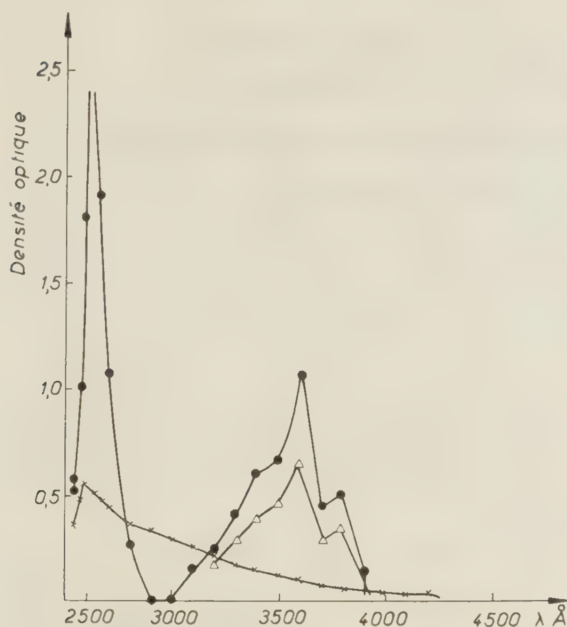


Fig. 3.

●●● *m*-9-acridine (conc. 1 × 10^{-4}; CCl_4); ××× *m*-9-acridine (conc. 5 × 10^{-4}; CCl_4), irradié pendant 18 h (I = 1,15 N quanta/mn), dilué 5 fois. ΔΔΔ *m*-9-acridine (conc. 1 × 10^{-3}; C Cl_4), irradié pendant 2 h 15 (I = 1,15 quanta/mn), dilué 10 fois [Exp. n° 10_2].

avons évalué la fraction de la méthyl-9-acridine ainsi que celles de l'acridine et de l'anthracène consommée par la réaction en comparant le spectre des solutions irradiées, après filtration et dilution convenables, avec celui de la solution témoin non irradiée (voir fig. 3).

Irradiation par les rayons γ. Pour ces irradiations nous nous sommes servis de la source de 20 curies de Co^{60} installée au Laboratoire de Chimie Physique. Nous avons irradié en absence d'air, des solutions de concentration 10^{-3} M d'acridine et d'anthracène dans le tétrachlorure de carbone. Chaque ampoule contenant 10 cm^3 de la solution était exposée au rayons γ dont l'intensité était 54 R/mn.

Après 226 minutes d'irradiation environ 30 % d'acridine (3 × 10^{-6} moles) et 20 % d'anthracène (2 × 10^{-6} moles) ont été consommés. On sait (5) que le tétrachlorure de carbone irradié par les rayons γ de cette intensité fournit 2,2 × 10^{-9} mol-rad/cm^3/mn.ou environ 5 × 10^{-6} mol-rad par 10 cm^3 en 226 minutes (mesuré à l'aide de DPPH). Si l'on considère que tous les radicaux naissants ont été fixés par l'acridine ou l'anthracène et que ces composés n'exercent aucun effet protecteur dans les concentrations utilisées, les résultats obtenus indiqueraient qu'une molécule de ces corps fixerait deux radicaux libres.

BIBLIOGRAPHIE

(1) N. Ivanoff et F. Walch. — *J. Chim. Phys.*, 1957, 473.
(2) E. J. Bowen et K. K. Rohatgi. — *Disc, Far. Soc.*, 1953, 146.
(3) A. Parker. — *Proc, Royal Soc.*, 1953, Série A, 220, 104.
(4) Baxendale et Bridge. — *J. Phys. Chem.*, 1955, 59, 783.
(5) Bouby. — *Thèse* 3e cycle, Paris, 1957, 27.

N° 53. — EFFETS CHIMIQUES DES RADIATIONS IONISANTES SUR LES SOLUTIONS AQUEUSES DE VANADIUM

II. — Réduc ion par les rayons γ de l'ion peroxyvanadique en milieu acide,

par Christiane FERRADINI et Jacques PUCHEAULT

[*Institut du Radium. Paris.*]

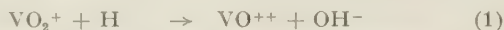
(Manuscrit reçu le 18.6.58.*)*

SOMMAIRE

Des solutions sulfuriques et aérées d'ions peroxyvanadiques contenant du vanadium pentavalent non peroxydé, ont été irradiées par les rayons γ de ^{60}Co. Les rendements de réductions de l'une et de l'autre espèce ionique dépendent de leurs concentrations relatives tandis que celui de la réduction totale en vanadium tétravalent en est indépendant [$G(VO^{++}) = 6{,}5$]. L'interprétation quantitative des résultats expérimentaux est effectuée en adoptant les mêmes hypothèses que celles qui, lors d'un précédent travail (1), étaient nécessaires à l'explication de la réduction des ions de V^{v} non peroxydés irradiés seuls. De plus, deux réactions chimiques doivent être prises en considération dans les calculs cinétiques : la décomposition catalytique des ions peroxyvanadiques en présence de vanadium tétravalent, et l'oxydation de ce dernier par l'eau oxygénée.

Introduction.

Le précédent article (1), concernait l'étude de la réduction du vanadium pentavalent en milieu acide par les rayons γ, réduction que nous avons attribuée principalement aux atomes H et aux radicaux HO_2 selon les réactions :



$$VO_2^+ + H \rightarrow VO^{++} + OH^- \qquad (1)$$



$$VO_2^+ + HO_2 \rightarrow VO^{++} + O_2 + OH^- \qquad (2)$$

Nous avions également constaté, lors de cette étude, qu'il n'y avait pas, au cours de ces réductions, formation de l'ion peroxyvanadique VO_3^+(*) qu'aurait dû produire avec le vanadium pentavalent, l'eau oxygénée moléculaire provenant de la radiolyse de l'eau. Pour expliquer ce fait d'une manière cohérente avec l'ensemble de nos résultats expérimentaux, nous avons montré qu'il fallait supposer la réduction par les radicaux OH, soit de l'eau oxygénée avant qu'elle peroxyde VO_2^+ soit des ions VO_3^+ dès leur formation :



$$H_2O_2 + OH \rightarrow HO_2 + H_2O \qquad (6)$$

ou



$$H_2O_2 + VO_2^+ \rightarrow VO_3^+ + H_2O \qquad (5)$$



$$VO_3^+ + OH \rightarrow VO_2^+ + HO_2 \qquad (6')$$

Ces réactions détruiraient donc ainsi la totalité de H_2O_2 ou VO_3^+ et ce n'est que l'excès de radicaux OH qui oxyderait VO^{++} selon :



$$VO^{++} + OH \rightarrow VO_2^+ + H^+ \qquad (3)$$

Ceci devrait entraîner deux conséquences :

— Tout d'abord la compétition entre les réactions (3) et (6) ou (6′) implique une influence de la concentration en vanadium tétravalent. En effet, pour des quantités suffisantes de VO^{++} les radicaux OH devraient tous réagir suivant la réaction d'oxydation (3) ce qui entraînerait une baisse du rendement de réduction et la formation initiale de VO_3^+. Nous avons effectivement constaté ces faits lorsqu'étaient irradiées des solutions de VO_2^+ contenant initialement des quantités relativement importantes de VO^{++}.

— D'autre part, on peut penser que si la concentration initiale de VO_3^+ était suffisante, les radicaux OH pourraient être tous employés par la réaction (6′) ce qui augmenterait le rendement de réduction de VO_2^+ en empêchant l'oxydation inverse (3). On pourrait ainsi mettre en évidence la réaction (6′) qu'il n'était pas possible, jusque-là, de distinguer de la réaction (6). Ceci constitue un des buts de ce travail.

Un autre but est d'étudier des conditions expérimentales pouvant conduire à d'autres équations concernant les rendements moléculaires et radica-

(*) Nous adopterons désormais pour l'ion peroxyvanadique la notation VO_3^+, au lieu de celle employée précédemment (VO_4^-), cette formule semblant mieux correspondre aux propriétés de cet ion en milieu H_2SO_4 0,8 N (2) (3).

laires de radiolyse de l'eau et permettant de vérifier ainsi les valeurs précédemment calculées. En particulier la somme $G_H + G_{OH}$ n'avait pu être déterminée qu'à l'aide d'expériences portant sur un milieu encore en évolution (irradiations de solutions fraîches), la valeur $G_H + G_{OH}$ nécessitait donc une confirmation.

La plupart des méthodes expérimentales a été décrite dans le précédent article [1] : irradiations avec une source de ^{60}Co de 80 curies, dosages des peroxyvanadates par spectrophotométrie, et de V^{v} par volumétrie avec le sulfate ferreux en présence de diphénylamine sulfonée. Toutefois, pour ce travail, nous avons effectué ce dernier dosage en milieu sulfurique, sans acide phosphorique, ce qui, comme nous l'avons vérifié, permettait de déterminer la concentration totale en vanadium pentavalent, peroxydé ou non.

Les solutions de VO_3^+ ont été préparées par action d'eau oxygénée exempte de stabilisant sur des solutions acides de vanadate de sodium.

I. — Irradiation de VO_3^+ en présence d'un excès de VO_2^+.

1° *Résultats expérimentaux.*

Quand on irradie, en présence d'air, des solutions H_2SO_4 0, 8N de peroxyvanadate contenant un grand excès de vanadium pentavalent non peroxydé, on observe une réduction des deux espèces chimiques

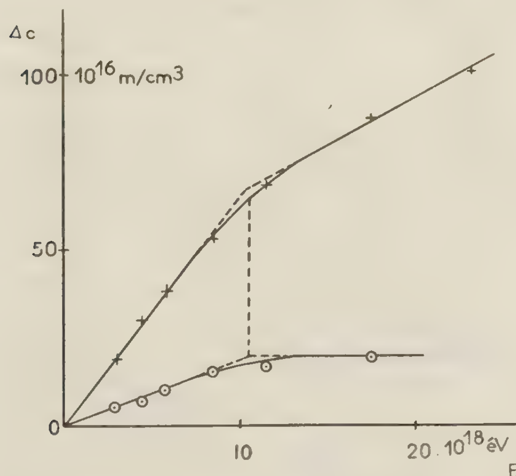


Fig. 1. — Réduction de solutions où $(VO_3^+)_0 = 20.10^{16}$ m/cm³ et $(VO_3^+)_0 + (VO_2^+)_0 = 124.10^{16}$ m/cm³.
+ — $\Delta(VO_3^+ + VO_2^+) = \Delta(VO^{++})$
· — $\Delta(VO_3^+)$

VO_3^+ et VO_2^+ sensiblement proportionnelle à la dose d'énergie absorbée. Les résultats concernant des solutions dont les concentrations initiales en peroxyvanadate et en vanadium pentavalent étaient respectivement 0,33 et 2.10^{-3} M $[(VO_3^+)_0 = 20.10^{16}$ mol/cm³, $(VO_3^+ + VO_2^+)_0 = 124.10^{16}$ mol/cm³] et une intensité d'irradiation de $5{,}8.10^{18}$ éV/cm³.h, sont résumés par la figure 1. On voit que, tant qu'il y a suffisamment de peroxyvanadate, celui-ci se réduit proportionnellement à l'énergie absorbée avec le rendement :

$$G(-VO_3^+) = 1{,}9 \text{ mol/100 éV}$$

En même temps, il y a apparition de vanadium tétravalent avec le rendement :

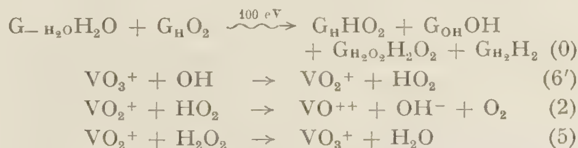
$$G(VO^{++}) = G(-VO_3^+) + G(-VO_2^+) = 6{,}5 \text{ mol/100 éV}.$$

Pour des doses plus élevées, quand VO_3^+ a pratiquement disparu de la solution, la courbe de formation de VO^{++} s'incurve et se raccorde à une nouvelle droite dont la pente correspond au rendement de réduction de VO_2^+ irradié seul, déjà déterminé lors du précédent travail :

$$G(VO^{++}) = G(-VO_2^+) = 2{,}7 \text{ mol/100 éV}.$$

2° *Interprétation.*

Nous supposerons, conformément aux hypothèses déjà mentionnées, que les ions peroxyvanadiques captent tous les radicaux OH dont l'action sur VO^{++} est alors négligeable. Les résultats expérimentaux précédents doivent donc correspondre aux réactions suivantes :



$$G_{-H_2O}H_2O + G_HO_2 \xrightarrow{100\ eV} G_HHO_2 + G_{OH}OH + G_{H_2O_2}H_2O_2 + G_{H_2}H_2 \quad (0)$$
$$VO_3^+ + OH \rightarrow VO_2^+ + HO_2 \quad (6')$$
$$VO_2^+ + HO_2 \rightarrow VO^{++} + OH^- + O_2 \quad (2)$$
$$VO_2^+ + H_2O_2 \rightarrow VO_3^+ + H_2O \quad (5)$$

D'après ce schéma de réactions on voit que :

$$G(-VO_3^+) = G_{OH} - G_{H_2O_2} \quad (I)$$
$$G(-VO_2^+) = G_H + G_{H_2O_2} \quad (II)$$
$$G(VO^{++}) = G(-VO_3^+) + G(-VO_2^+) = G_H + G_{OH} \quad (III)$$

Si on admet pour G_{OH}, G_H et $G_{H_2O_2}$ les valeurs calculées d'après nos premiers résultats [1], soit respectivement 2, 8; 3,7 et 0,9 mol/100 éV, on peut calculer que :

$$G(-VO_3^+) = 1{,}9 \text{ mol/100 éV}$$
$$G(VO^{++}) = 6{,}5 \text{ mol/100 éV}$$

ce qui est en bon accord avec les résultats exposés plus haut.

II. — Influence de la concentration initiale de peroxyvanadate. Décomposition chimique de VO_3^+ en présence de VO^{++}.

1° *Résultats expérimentaux* :

Pour une concentration initiale de VO_2^+ constante, en irradiant des solutions de concentration variable en VO_3^+, on peut constater que la réduction de celui-ci est d'autant plus rapide qu'il est initialement plus concentré. Par exemple, les courbes de la figure 2

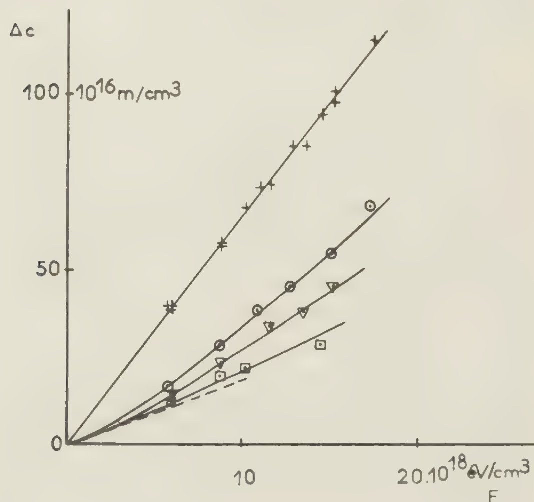


Fig. 2. — Réduction de solutions où $(VO_2^+)_0 = 80.10^{16}$ m/cm³.
+ — $\Delta (VO_3^+ + VO_2^+) = \Delta (VO^{++})$.
⊙ — $\Delta (VO_3^+)$ pour $(VO_3^+)_0 = 132.10^{16}$ m/ cm³.
▽ — — 85 —
⊡ — — 38 —
— Courbes théoriques de — $\Delta (VO_3^+)$ (équation VII).

indiquent les résultats concernant des solutions contenant diverses concentrations initiales de VO_3^+, alors que celle de VO_2^+ est toujours égale à $1{,}33.10^{-3}$ M $[(VO_2^+)_0 = 80.10^{16}$ mol/cm³]. On voit sur cette figure que tandis que la réduction totale $\Delta(VO^{++}) = -\Delta(VO_3^+ + VO_2^+)$ reste proportionnelle à la dose avec $G(VO^{++}) = 6{,}5$ mol/100 éV, les courbes de réduction de VO_3^+ ne sont plus exactement des droites. Il semble qu'il y ait tout d'abord un temps d'induction partielle où les courbes sont tangentes à la droite de pente $G = 1{,}9$ mol/100 éV, temps d'induction suivi d'un relèvement d'autant plus rapide que la concentration initiale en VO_3^+ est grande. Si on prend un rendement moyen (— $\Delta(VO_3^+)$ pour 10.10^{18} éV/cm³) sa variation en fonction de $(VO_3^+)_0$ peut être représentée par la courbe de la figure 3. D'autre part, on a constaté que la disparition de VO_3^+ se poursuivait après irradiation, cet effet prolongé pouvant aller jusqu'à destruction complète.

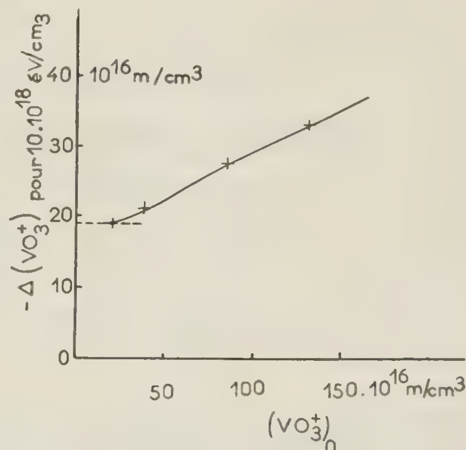


Fig. 3. — Influence de $(VO_3^+)_0$ sur la radioréduction de VO_3^+.

Cet effet prolongé se produit dans des solutions où seuls peuvent être décelés VO_3^+, VO_2^+ et VO^{++}. On peut donc penser qu'il provient de la décomposition thermique de VO_3^+ en présence de VO^{++}. Cette décomposition survenant au cours des irradiations pour des doses ayant déjà produit suffisamment de VO^{++}, augmenterait le rendement de réduction de VO_3^+ et se poursuivrait ensuite en effet prolongé. Pour pouvoir développer cette possibilité d'inter-

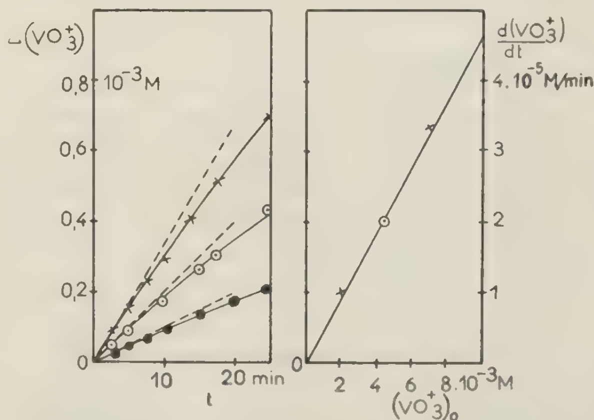


Fig. 4. — Décomposition de VO_3^+ en présence de VO^{++} 2.10^{-3} M
+ $(VO_3^+)_0 = 2.10^{-3}$ M.
⊙ — 4,5 —
● — 7 —

prétation nous avons étudié le comportement cinétique de cette décomposition, sans irradiation, pour des concentrations initiales de VO_3^+ et de VO^{++} du même ordre que celles des expériences sous rayon-

nement. Dans ces conditions, nous avons pu constater que :

a) VO_3^+ se décompose sans faire varier la concentration de VO^{++} la quantité totale de vanadium pentavalent $(VO_3^+) + (VO_2^+)$ restant constante.

b) La décomposition est accélérée par l'acidité, elle devient pratiquement immédiate pour les concentrations étudiées, en milieu H_2SO_4 3 à 4 N.

c) Comme on peut le voir sur les courbes des figures 4 et 5 la décomposition est du premier ordre en VO^{++} et en VO_3^+. Nous avons trouvé pour le facteur de proportionnalité correspondant la valeur $2{,}3 \pm 0{,}2$ $Mol^{-1}.mn^{-1}.$ l.

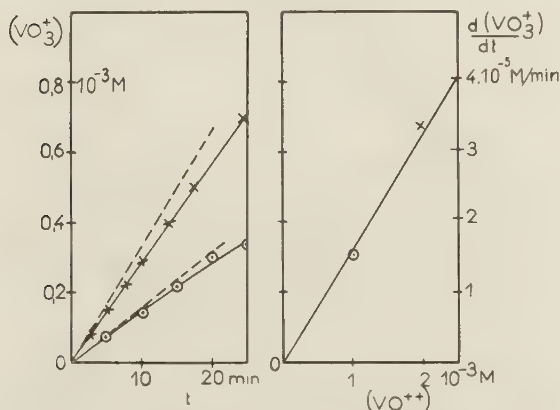
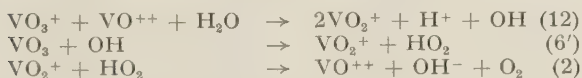


Fig. 5. — Décomposition de VO_3^+ initialement 7.10^{-3} M en présence de VO^{++}.
+ $(VO^{++}) = 2.10^{-3}$ M
• — 1 — .

La connaissance de ce facteur, jointe à celle des rendements primaires de radiolyse de l'eau, nous permet d'envisager le calcul cinétique de l'influence de $(VO_3^+)_0$ sur la radioréduction de l'ensemble du vanadium pentavalent.

2° *Interprétation.*

Nos résultats expérimentaux sur la décomposition catalytique de VO_3^+ en présence de VO^{++} semblent indiquer qu'elle a lieu suivant le processus schématisé par les réactions suivantes :



$$VO_3^+ + VO^{++} + H_2O \rightarrow 2VO_2^+ + H^+ + OH \quad (12)$$
$$VO_3 + OH \rightarrow VO_2^+ + HO_2 \quad (6')$$
$$VO_2^+ + HO_2 \rightarrow VO^{++} + OH^- + O_2 \quad (2)$$

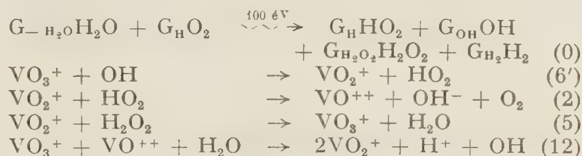
Dans ce système d'équations où les réactions (6′) et (2) ont été déjà admises par ailleurs, le vanadium tétravalent n'intervient que comme agent de catalyse, sa concentration ne doit pas varier, ce qui est conforme à l'expérience. Ceci ne serait pas le cas si nous avions introduit la réaction (3) d'oxydation de VO^{++} par les radicaux OH, réaction qui n'entre probablement en compétition avec la réaction (6′) que pour des rapports de concentrations initiales $\frac{(VO^{++})_0}{(VO_3^+)_0}$ plus élevés. Le calcul cinétique de ce mode de décomposition conduit à :

$$-\frac{d(VO_3^+)}{dt} = 2k_{12}(VO^{++})\,(VO_3^+)$$

La détermination expérimentale de $2k_{12}$, résumée plus haut, indique donc :

$$k_{12} = 1{,}15 \ Mol^{-1}.mn^{-1}.l.$$

En faisant intervenir la réaction (12) dans le schéma de la réduction radiochimique de VO_3^+ on a :



$$G_{-H_2O}H_2O + G_HO_2 \xrightarrow{100\ éV} G_HHO_2 + G_{OH}OH + G_{H_2O_2}H_2O_2 + G_{H_2}H_2 \quad (0)$$
$$VO_3^+ + OH \rightarrow VO_2^+ + HO_2 \quad (6')$$
$$VO_2^+ + HO_2 \rightarrow VO^{++} + OH^- + O_2 \quad (2)$$
$$VO_2^+ + H_2O_2 \rightarrow VO_3^+ + H_2O \quad (5)$$
$$VO_3^+ + VO^{++} + H_2O \rightarrow 2VO_2^+ + H^+ + OH \quad (12)$$

Le calcul basé sur les équations d'état stationnaire donne :

$$-\frac{d(VO_3^+)}{dt} = (G_{OH} - G_{H_2O_2})I + 2k_{12}(VO^{++})\,(VO_3^+) \quad (IV)$$

$$-\frac{d(VO_2^+)}{dt} = (G_H + G_{H_2O_2})I - 2k_{12}(VO^{++})\,(VO_3^+) \quad (V)$$

$$\frac{d(VO^{++})}{dt} = -\frac{d(VO_3^+)}{dt} - \frac{d(VO_2^+)}{dt} = (G_H + G_{OH})I \quad (III)$$

On retrouve l'équation (III) $G\,(VO^{++}) = G_H + G_{OH}$ qui indique, si on reprend les valeurs de G_H et G_{OH} indiquées plus haut, et ce quel que soit $(VO_3^+)_0$:

$$G\,(VO^{++}) = 6{,}5 \text{ mol./100 éV.}$$

tandis que la vitesse de réduction de VO_3^+ est :

$$-\frac{d(VO_3^+)}{dt} = (G_{OH} - G_{H_2O_2})I + 2k_{12}(VO_3^+)(G_{OH} + G_H)\ It \quad (VI)$$

Si (VO_3^+) est petit on retrouve le résultat précédent (pour $(VO_3^+)_0 = 21.10^{16}$ mol/cm³) :

$$G\,(-VO_3^+) = G_{OH} - G_{H_2O_2} = 1{,}9 \text{ mol/100 év.}$$

Dans le cas général, l'équation différentielle (II) a pour solution :

$$(VO_3^+) = e^{-k_{12}(G_H + G_{OH})It^2}\left[(VO_3^+)_0 - (G_{OH} - G_{H_2O_2})I \int_0^t e^{k_{12}(G_H + G_{OH})It^2}\,dt\right] \quad (VII)$$

Cette expression n'étant pas intégrable, on ne peut pousser plus loin le calcul littéral. Heureusement, d'après l'étude cinétique de la réaction (12) et la détermination préalable des rendements primaires de radiolyse de l'eau, on connaît la valeur des coefficients, soit en unités cohérentes :

$$k_{12}\,(G_{OH} + G_H)I = 1{,}05\,.\,10^{-5}\ \text{mn}^{-2}.$$
$$(G_{OH} - G_{H_2O_2})I = 0{,}184\ 10^{16}\ \text{mol}\,.\,\text{cm}^{-3}\,.\,\text{mn}^{-1}.$$

On peut donc, pour diverses concentrations initiales et diverses doses, calculer $-\Delta(VO_3^+)$ en effectuant par exemple une intégration graphique. Ce calcul résumé par le tableau I permet de tracer les courbes théoriques de la figure 2. On voit que ces courbes se confondent avec les courbes expérimentales ce qui confirme le bien-fondé de nos hypothèses.

III. — Influence de la concentration initiale en VO_2^+. Oxydation de VO^{++} par l'eau oxygénée.

1° *Résultats expérimentaux.*

Pour une concentration constante de VO_3^+ on peut constater, en irradiant des solutions de diverses concentrations initiales de VO_2^+ que dans tous les cas de rendement total de réduction



$$G(-\,VO_3^+) + G(-\,VO_2^+)$$

reste égal à 6,5 mol/100 éV. Par contre, la réduction de VO_3^+ augmente quand $(VO_2^+)_0$ est suffisamment petit. Par exemple, la figure 6 indique les résultats concernant des solutions initialement $2{,}2\,.\,10^{-3}$ M en peroxyvanadate $[(VO_3^+)_0 = 132\,.\,10^{16}$ mol/cm³$]$; on voit que les courbes de réduction de VO_3^+ ont la même allure que précédemment mais que cette réduction est plus importante quand

$$(VO_2^+)_0 < 80\,.\,10^{16}\quad \text{mol/cm}^3,$$

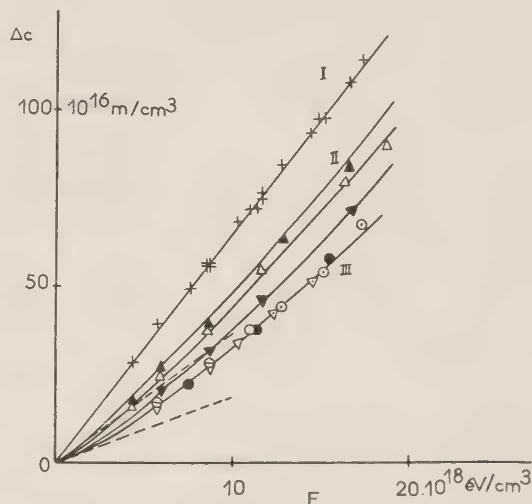


Fig. 6. — Réduction de solution où $(VO_3^+)_0 = 132\,.\,10^{16}$ m/cm³.
+ — $\Delta\,(VO_3^+ + VO_2^+) = \Delta\,(VO^{++})$.
▲ — $\Delta\,(VO_3^+)$ pour $(VO_2^+)_0 =$ 25.10¹⁶ m/cm³.
△ — — — 44
▼ — — — 60 —
⊙ — — — 80 —
▽ — — — 175 —
● — — — 250 —
I. Courbe théorique pour $\Delta\,(VO^{++})$ (équation III)
II. — — — — $\Delta\,(VO_3^+)$ (— XI).
III. — — — — (— VII).

ceci est également visible sur la courbe 7 où on a porté le rendement moyen de réduction de peroxy-

TABLEAU I

t en mn	E en 10¹⁸ éV/cm³	$A = 0{,}184\ 10^{16}\int_0^t e^{1{,}05.10^{-5}t^2}dt$ en 10¹⁶ mol/cm³	$B = e^{-1{,}05.10^{-5}t^2}$	$(VO_3^+)_0$ en 10¹⁶ mol/cm³	$[(VO_3^+)_0 - A]B$ en 10¹⁶ mol/cm³	$-\Delta\,(VO_3^+)$ en 10¹⁶ mol/cm³
—	—	—	—	—	—	—
30	2,9	5,52	0,991	38	32,2	5,8
—	—	—	—	85	78,8	6,2
—	—	—	—	132	126	6
60	5,8	11,2	0,964	38	25,8	12,2
—	—	—	—	85	71	14
—	—	—	—	132	117	15
90	8,7	17,05	0,920	38	17,5	20,5
—	—	—	—	85	62,5	22,5
—	—	—	—	132	106	26
120	11,6	23,4	0,860	38	12,6	25,4
—	—	—	—	85	53	32
—	—	—	—	132	93,5	39,5
150	14,5	30,4	0,790	38	6	32
—	—	—	—	85	43	42
—	—	—	—	132	81,5	50,5
180	17,4	37,3	0,710	38	0,5	37,5
—	—	—	—	85	33,8	51,2
—	—	—	—	132	67	65

vanadate [$-\Delta(VO_3^+)$ pour 10.10^{18} éV/cm³] en fonction de la concentration initiale du vanadium pentavalent non peroxydé. Dans cette série d'expériences nous avons encore observé des effets prolongés de décomposition de VO_3^+, quelle que soit la concentration initiale de VO_2^+.

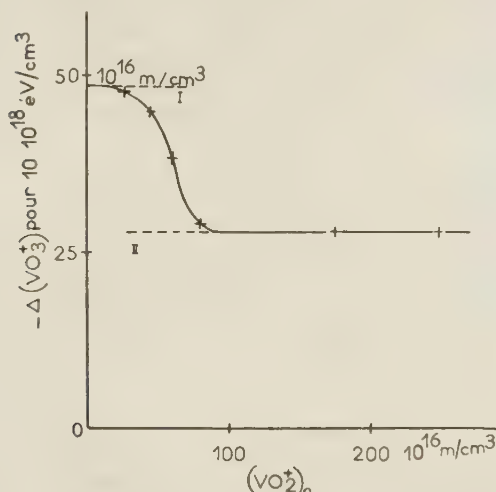


Fig. 7. — Influence de $(VO_2^+)_0$ sur la radioréduction de VO_3^+.
I. Limite théorique par équation XI.
II. — — — — VII.

Quand VO_2^+ est initialement peu concentré, on peut penser qu'il disparaît rapidement par réduction radiochimique et que sa peroxydation ne peut plus utiliser toute l'eau oxygénée moléculaire; celle-ci peut alors oxyder le vanadium tétravalent et c'est

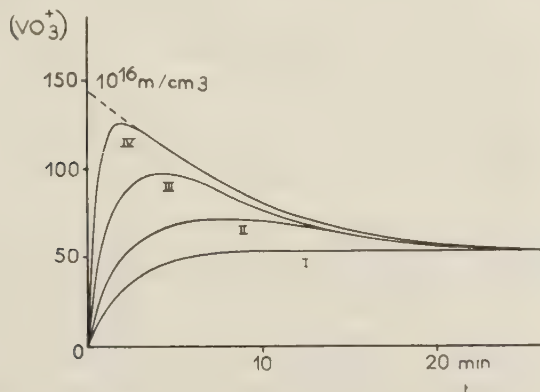


Fig. 8. — Action de H_2O_2 sur $VO^{++}.(H_2O_2)_0 = 3{,}6.10^{-3}$ M.
I. $(VO^{++})_0 =$ 2.10^{-3} M.
II. — 4 —
III. — 8 —
IV. — 15 —

cette hypothèse de travail qui nous a conduit à étudier, en absence de rayonnement, l'oxydation de VO^{++} par H_2O_2. L'étude cinétique de cette réaction peut être résumée par les courbes des figures 8 et 9 montrant l'évolution de VO_3^+ formé pour diverses concentrations initiales de VO^{++} et de H_2O_2. L'allure de ces courbes présente une montée plus ou moins rapide,

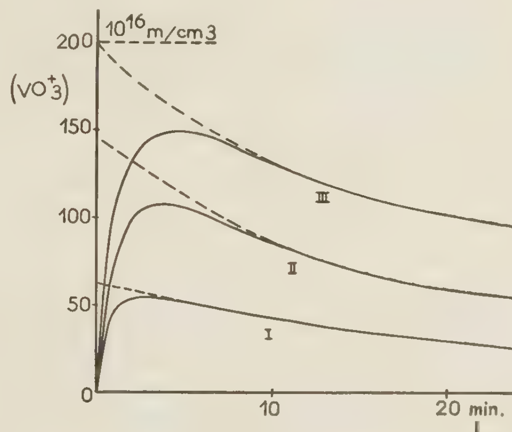


Fig. 9. — Action de H_2O_2 sur $VO^{++}.(VO^{++})_0 = 10.10^{-3}$ M.
I. $(H_2O_2)_0 = 1{,}47.10^{-3}$ M
II. — 3,6 —
III. — 4,9 —

puis un maximum suivi d'une décroissance traduisant la décomposition finale de VO_3^+ en présence de VO^{++}.

2° *Interprétation.*

L'hypothèse que nous venons d'émettre consiste à supposer que lorsque (VO_2^+) est suffisamment petit devant (VO^{++}) il y a compétition entre les réactions de peroxydation de VO_2^+ et d'oxydation de VO^{++} par H_2O_2 :


$$VO_2^+ + H_2O_2 \rightarrow VO_3^+ + H_2O \qquad (5)$$

$$VO^{++} + H_2O_2 \rightarrow VO_2^+ + OH + H^+ \qquad (13)$$

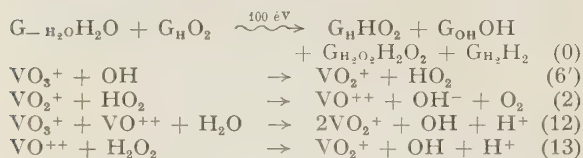
Lors de l'action chimique de H_2O_2 sur VO^{++} cette compétition doit se traduire par un état stationnaire en VO_2^+ rapidement atteint avec accumulation immédiate de VO_3^+. Puis la concentration de VO_3^+ atteint un maximum lorsqu'elle est suffisante pour que les radicaux OH produits par la réaction (13) réduisent VO_3^+ et n'oxydent plus VO^{++}.


$$VO_3^+ + OH \rightarrow VO_2^+ + HO_2 \qquad (6')$$

$$VO^{++} + OH \rightarrow VO_2^+ + H^+ \qquad (3)$$

Si l'eau oxygénée est alors déjà toute consommée, la réaction (12) intervient en décomposant le peroxyvanadate jusqu'à sa disparition. Cette évolution de VO_3^+ se traduit donc bien par des courbes telles que celles des figures 8 et 9.

Dans le cas de la réduction de VO_3^+ par les rayons γ, si la réaction (13) intervient on a le schéma suivant :



$$G_{-H_2O}H_2O + G_HO_2 \xrightarrow{100\ \text{éV}} G_HHO_2 + G_{OH}OH + G_{H_2O_2}H_2O_2 + G_{H_2}H_2 \quad (0)$$

$$VO_3^+ + OH \rightarrow VO_2^+ + HO_2 \quad (6')$$

$$VO_2^+ + HO_2 \rightarrow VO^{++} + OH^- + O_2 \quad (2)$$

$$VO_3^+ + VO^{++} + H_2O \rightarrow 2VO_2^+ + OH + H^+ \quad (12)$$

$$VO^{++} + H_2O_2 \rightarrow VO_2^+ + OH + H^+ \quad (13)$$

Le calcul cinétique conduit à :

$$-\frac{d(VO_3^+)}{dt} = (G_{OH} - G_{H_2O_2})I + \frac{2G_{H_2O_2}I}{1 + \dfrac{k_5(VO_2^+)}{k_{13}(VO^{++})}} + 2k_{12}(VO_3^+)(VO^{++}) \quad (VIII)$$

$$-\frac{d(VO_2^+)}{dt} = (G_H + G_{H_2O_2})I - \frac{2G_{H_2O_2}I}{1 + \dfrac{k_5(VO_2^+)}{k_{13}(VO^{++})}} - 2k_{12}(VO_3^+)(VO^{++}) \quad (IX)$$

$$\frac{d(VO^{++})}{dt} = -\frac{d(VO_3^+)}{dt} - \frac{d(VO_2^+)}{dt} = (G_H + G_{OH})I \quad (III)$$

On voit que l'on retrouve l'équation (III) qui indique encore, conformément à l'expérience, que

$$G(VO)^{++} = 6{,}5.$$

L'intégration du système d'équation (VIII) et (IX) est irréalisable aussi doit-on se contenter de raisonner aux limites :

a) Quand la concentration initiale de VO_2^+ est suffisante pour que, au cours de l'irradiation $2G_{H_2O_2}I$ reste négligeable devant $1 + \frac{k_5(VO_2^+)}{k_{13}(VO^{++})}$ on retrouve bien l'équation (VI).

$$-\frac{d(VO_3^+)}{dt} = (G_{OH} - G_{H_2O_2})I + 2k_{12}(VO_3^+)(G_{OH} + G_H)It \quad (VI)$$

Nous avons déjà étudié ce cas dans le paragraphe précédent. On a alors la courbe théorique I de la figure 6 et la valeur de $\Delta(VO_3^+)_{10^{19}\,\text{ev/cm}^3}$ correspondante est indiquée par le pointillé inférieur sur la courbe 7.

b) Quand au contraire $(VO_2^+)_0$ est suffisamment petit pour que rapidement le rapport $\frac{k_5(VO_2^+)}{k_3(VO^{++})}$ devienne négligeable, on obtient l'équation :

$$-\frac{d(VO_3^+)}{dt} = (G_{OH} + G_{H_2O_2})I + 2k_{12}(VO_3^+)(G_{OH} + G_H)It \quad (X)$$

équation qui s'intègre en :

$$(VO_3^+) = e^{-k_{12}(G_{OH} + G_H)It^2}\left[(VO_3^+)_0 - (G_{OH} + G_{H_2O_2})I\int_0^t e^{k_{12}(G_H + G_{OH})It^2}dt\right] \quad (XI)$$

Le calcul numérique de cette équation (XI) s'effectue de la même manière que celui de l'équation (VII); il suffit de remplacer le facteur $0{,}184.10^{16}$ par $0{,}357.10^{16}$. Pour $(VO_3^+)_0 = 132.10^{16}$ mol/cm³, le calcul est résumé par le tableau II et on obtient la courbe théorique II de la figure 6. On voit que nos résultats expérimentaux semblent tendre vers cette limite. La valeur correspondante de $\Delta(VO_3^+)$ pour 10.10^{18} éV/cm³ est indiqué par le pointillé supérieur de la courbe 7. Cet accord entre le calcul et l'expérience peut justifier l'ensemble des hypothèses et en particulier la prise en considération de la réaction (13).

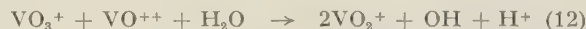
IV. — Discussion.

L'étude de la réduction par les rayons γ des ions peroxyvanadiques VO_3^+, en présence de quantités variables de vanadium pentavalent non peroxydé VO_2^+, montre que cette réduction peut être interprétée quantitativement à l'aide des mêmes hypothèses que celles qui étaient nécessaires à l'explication de la radioréduction de VO_2^+ irradié seul. Elle confirme en particulier les valeurs $G_H + G_{OH} = 6{,}5$ et $G_{OH} - G_{H_2O_2} = 1{,}9$ ainsi que l'existence de la réaction :

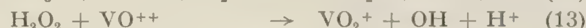


$$VO_3^+ + OH \rightarrow VO_2^+ + HO_2 \quad (6')$$

Cependant, nous avons introduit deux réactions dont nous n'avions pas tenu compte lors du précédent travail :



$$VO_3^+ + VO^{++} + H_2O \rightarrow 2VO_2^+ + OH + H^+ \quad (12)$$



$$H_2O_2 + VO^{++} \rightarrow VO_2^+ + OH + H^+ \quad (13)$$

Ceci peut s'expliquer qualitativement en remarquant que la réaction (12) ne devient importante que lorsque le vanadium tétravalent VO^{++} s'accumulant au cours de la réduction, se trouve en présence de suffisamment d'ions VO_3^+. D'autre part, ce n'est que lorsque la concentration en VO_2^+ est très faible que la réaction (13) entre en compétition avec :



$$VO_2^+ + H_2O_2 \rightarrow VO_3^+ + H_2O \quad (5)$$

Si on examine le schéma cinétique complet de la radioréduction d'un mélange de VO_2^+ et de VO_3^+,

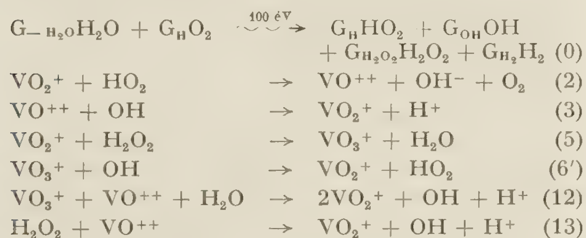
on peut justifier de manière plus quantitative les différences des processus selon les conditions expéri-

utilisée par sa peroxydation (5) au dépens de l'oxydation (13) de VO^{++}; le rapport $k_5(VO_2^+)/k_{13}(VO^{++})$

TABLEAU II

t en mn	E en 10^{18} éV/cm³	$A' = 0{,}357.10^{16}\int_0^t e^{1{,}05\,10^{-3}t^2}dt$ en 10^{16} mol/cm³	$[(VO_3^+)_0 - A']B$ en 10^{16} mol/cm³	$-\Delta(VO_3^+)$ en 10^{16} mol/cm³
30	2,9	10,8	120	12
60	5,8	21,7	106,3	25,7
90	8,7	33	91	41
120	11,6	45,5	74,3	57,7
150	14,5	58,3	58,2	73,8
180	17,4	72,5	42,2	89,8

mentales et les approximations utilisées dans chaque cas. Ce schéma est :



$$G_{-H_2O}H_2O + G_HO_2 \xrightarrow{100\ \text{éV}} G_HHO_2 + G_{OH}OH + G_{H_2O_2}H_2O_2 + G_{H_2}H_2 \quad (0)$$

$$VO_2^+ + HO_2 \rightarrow VO^{++} + OH^- + O_2 \quad (2)$$

$$VO^{++} + OH \rightarrow VO_2^+ + H^+ \quad (3)$$

$$VO_2^+ + H_2O_2 \rightarrow VO_3^+ + H_2O \quad (5)$$

$$VO_3^+ + OH \rightarrow VO_2^+ + HO_2 \quad (6')$$

$$VO_3^+ + VO^{++} + H_2O \rightarrow 2VO_2^+ + OH + H^+ \quad (12)$$

$$H_2O_2 + VO^{++} \rightarrow VO_2^+ + OH + H^+ \quad (13)$$

Le calcul conduit à deux équations cinétiques devant permettre, en faisant les approximations nécessaires, d'interpréter l'allure cinétique des phénomènes, pour les diverses conditions expérimentales étudiées :

étant ainsi beaucoup plus grand que 1, les équations précédentes tendent vers les équations (IV) et (V) du paragraphe II. Enfin, pour des concentrations initiales en VO_3^+ suffisamment petites, la réaction (12) est très lente, le terme $k_{12}(VO_3^+)(VO^{++})$ peut être supprimé et on a les équations (I) et (II) du paragraphe I.

2° $(VO_3^+)_0 = 0$.

Nous n'avons lors de notre premier travail [1] constaté aucun effet prolongé pour les solutions de VO_2^+ ne contenant pas d'ions peroxyvanadiques au début des irradiations. Cela signifie que la réaction (6') de réduction de VO_3^+ par les radicaux OH était toujours suffisamment rapide pour que l'état stationnaire traduit par l'annulation de l'équation

$$\frac{d(VO_3^+)}{dt} = G_{H_2O_2}I - G_{OH}I\frac{1}{1+\frac{k_3(VO^{++})}{k_5(VO_3^+)}} - \left|G_{H_2O_2}I\frac{1}{1+\frac{k_5(VO_2^+)}{k_{13}(VO^{++})}} + k_{12}(VO_3^+)(VO^{++})\right|\left|\frac{1}{1+\frac{k_3(VO^{++})}{k_{6'}(VO_3^+)}} + 1\right| \quad (XII)$$

$$-\frac{d(VO_3^+)}{dt} = (G_H - G_{OH} + G_{H_2O_2})I + G_{OH}I\frac{1}{1+\frac{k_3(VO^{++})}{k_{6'}(VO_3^+)}} + \left|G_{H_2O_2}I\frac{1}{1+\frac{k_5(VO_2^+)}{(k_{13}VO^{++})}} + k_{12}(VO_3^+)(VO^{++})\right|\left|\frac{1}{1+\frac{k_3(VO^{++})}{k_{6'}(VO_3^+)}} - 3\right| \quad (XIII)$$

1° $(VO_3^+)_0 \neq 0$.

Pour interpréter les réductions en présence d'un excès de VO_3^+, nous avons vu qu'il fallait supposer la réaction (6') de réduction de VO_3^+ par les radicaux OH beaucoup plus rapide que l'oxydation (3) de VO^{++} par ces mêmes radicaux; on peut donc négliger $k_3(VO^{++})$ devant $k_6'(VO_3^+)$ et on retrouve les équations (VIII) et (IX) du paragraphe III. Il suffit, d'autre part, d'une très faible concentration de VO_2^+ pour que l'eau oxygénée soit entièrement

(XII) conduise, quel que soit (VO^{++}) à des concentrations de VO_3^+ toujours assez faibles pour que la réduction (12) de VO_3^+ par VO^{++} soit négligeable.

Quant à la réaction (13) nous allons voir qu'elle ne pouvait contribuer que dans de faibles proportions aux valeurs des rendements alors déterminées :

a) quand VO_2^+ était irradié initialement seul, sans excès de VO^{++}, nous n'avons décelé aucune formation de peroxyvanadate. L'état stationnaire en VO_3^+

devait donc être rapidement atteint et les équations (XII) et (XIII) indiquent qu'alors :

$$-\frac{d(VO_2^+)}{dt} = (G_H - G_{OH} + 2G_{H_2O_2})I - 4G_{H_2O_2}I\frac{1}{1+\frac{k_5(VO_3^+)}{k_{12}(VO^{++})}} \qquad (XIV)$$

On retrouve donc bien le rendement initial de réduction $G(-VO_2^+) = G_H - G_{OH} + 2G_{H_2O_2}$. Si d'autre part on intègre l'équation (XIV) et on explicite VO_2^+ à l'aide d'un développement limité valable tant que $\frac{k_{13}(VO^{++})}{k_5(VO_2^+)}$ est petit, on trouve :

$$(VO_2^+) = (VO_2^+)_0 - (G_H - G_{OH} + 2G_{H_2O_2})It\left(1 - \frac{4G_{H_2O_2}}{G_H - G_{OH} + 2G_{H_2O_2}}\,\frac{k_{13}}{k_5}\,\frac{(VO^{++})}{(VO_2^+)_0}\right) \qquad (XV)$$

Or, les courbes expérimentales indiquant la réduction de VO_2^+ en fonction de la dose [1] ne présentaient pas d'incurvation visible, ou en tout cas pouvant diminuer de plus de 2 à 3 % la réduction même lorsque celle-ci était presque totale (par exemple pour $\frac{(VO^{++})}{(VO_2^+)} \geqslant 0{,}9$). D'après l'équation (XV) on peut donc en conclure : $k_5/k_{13} \geqslant 60$ (XVI)

b) Lorsque les solutions irradiées comportaient initialement un excès de VO^{++}, les équations (XII) et (XIII) montrent que l'incurvation des courbes de réduction en fonction de la dose devaient être d'autant plus marquée que $(VO^{++})_0$ était grand. Nous avons en effet pu constater une telle incurvation quand, pour $(VO_2^+)_0 = M/100$, $(VO^{++})_0$ était supérieur à 5 M/100. L'intervention de la réaction (13) peut également modifier les rendements initiaux car d'après l'équation (XIII) on a alors :

$$-\left(\frac{d(VO_2^+)}{dt}\right)_0 = (G_H - G_{OH} + G_{H_2O_2})I - 3G_{H_2O_2}I\frac{1}{1+\frac{k_5(VO_2^+)_0}{k_{13}(VO^{++})_0}} \qquad (XVII)$$

Par exemple pour $(VO^{++})_0 = (VO_2^+)_0 = M/100$, on voit que si on prend pour k_5/k_{13} la valeur minimum de 60 déterminée en (XVI) cette modification ne diminue pas $\left(\frac{dVO_2^+}{dt}\right)_0$ de plus de 1/40 de sa valeur. Or ces concentrations initiales sont celles qui ont été choisies lors de la détermination de la deuxième équation entre les rendements de radiolyse de l'eau [1] $1{,}8 = G_H - G_{OH} + G_{H_2O_2}$. Il semble donc que la valeur légèrement élevée que nous avons trouvée pour $G_{H_2O_2}(0{,}9)$ par rapport à celles trouvées par d'autres auteurs (par exemple) [4], ne provienne pas d'une oxydation partielle de VO^{++} par H_2O_2. D'autre part, pour des concentrations $(VO^{++})_0$ plus élevées, l'intervention de cette oxydation partielle ne semble pas pouvoir, à elle seule, être responsable de la baisse de rendement initial alors constatée. En effet le calcul effectué d'après les mêmes bases que précédemment montre qu'elle ne diminuerait ces rendements que de 1/7 de leur valeur pour

$$(VO^{++})_0 = 6\ M/100$$

alors qu'expérimentalement nous avions trouvé une diminution de l'ordre de 60 %. Cette diminution semble donc bien due, comme nous l'avions alors suggéré, à l'action de VO^{++}, dans les grappes d'ionisations primaires, sur les radicaux OH parents de l'eau oxygénée moléculaire.

Les résultats de ce travail sur la radio-réduction des ions peroxyvanadiques en milieu acide, par les rayons γ, semblent donc fournir de bonnes confirmations des conclusions auxquelles nous avait conduit l'interprétation de la radioréduction de VO_2^+.

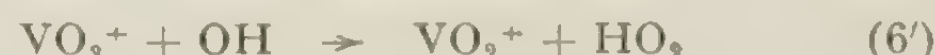
a) Le rendement de réduction total que nous avons ici toujours trouvé égal à

$$-G(VO_2^{++} + VO_3^+) = G(VO^{++}) = 6{,}5$$

confirme la valeur déjà déterminée lors du précédent travail $G_{OH} + G_H = 6{,}5$ mol/100 éV. De plus la détermination de $G_{OH} - G_{H_2O_2} = 1{,}9$ est en accord avec les rendements que nous avions alors évalués à :

$G_H = 3{,}7$
$G_{OH} = 2{,}8$
$G_{H_2} = 0{,}45$
$G_{H_2O_2} = 0{,}90.$

b) L'ensemble des réactions invoquées pour interpréter le présent travail est en accord avec celles invoquées pour expliquer la radio-réduction de VO_2^+ initialement seul en solution. Notamment nous avons démontré que la réaction (6′) de réduction de VO_3^+ par les radicaux OH pouvait bien coexister avec la réaction (6) de réduction de H_2O_2 par ces mêmes radicaux :


$$VO_3^+ + OH \rightarrow VO_2^+ + HO_2 \qquad (6')$$

$$H_2O_2 + OH \rightarrow H_2O + HO_2 \qquad (6)$$

Nous pensons donc que ces conclusions constituent des hypothèses de travail qui semblent valables pour d'autres études de radiolyse de solutions aqueuses en milieu acide. Notamment nous avons entrepris celle de l'action des rayons α sur les solutions acides

de sels de vanadium afin d'essayer de résoudre par des méthodes analogues aux précédentes la question de l'existence de rendements radicalaires et moléculaires lors des radiolyses par des rayonnements à ionisation dense.

Ce travail a été effectué au Laboratoire Curie de l'Institut du Radium de Paris dans le service de M. Haïssinsky que nous tenons à remercier ici.

BIBLIOGRAPHIE

(1) J. Pucheault et C. Ferradini. — *J. Chim. Phys.*, 1957, 54, 659.
(2) G. Kakabadse et H. J. Wilson. — *Nat. G. B.*, 1957, 180, 4591.
(3) P. Souchay et F. Chauveau. — *C. R. Acad. Sci.*, 1949, 228, 314.
(4) T. J. Sworski. — *J. amer. chem. Soc.*, 1954, 76, 4687.

N° 54. — RECHERCHES SUR LA STRUCTURE ÉLECTRONIQUE DES AMINES AROMATIQUES CANCÉROGÈNES

I. — La β-naphtylamine,

par Mme Ginette TARRAGO et M. Bernard PULLMAN

[*Faculté des Sciences, Laboratoire de Chimie Théorique*, 34, *rue d'Ulm*, *Paris*, 5e]

(*Manuscrit reçu le* 12.11.57.)

SOMMAIRE

Nous avons calculé, par la méthode L.C.A.O., les indices de structure statiques et dynamiques, dans la molécule de β-naphtylamine. Ces indices permettent de rendre compte de la réactivité chimique de la molécule. Certaines particularités de la réactivité métabolique s'expliquent par la formation, dans l'organisme, d'un complexe entre la molécule de β-naphtylamine et un élément cellulaire accepteur.

Les amines aromatiques cancérogènes constituent, malgré leur apparentement évident aux autres familles des molécules aromatiques cancérogènes, un groupe à part. En fait, il n'est pas même absolument évident qu'elles forment *un* groupe, tant sont variées et multiples les formes d'activité cancérogène que manifestent les composés classés habituellement dans cette catégorie ([1]). Pratiquement, la recherche des corrélations entre la structure et l'activité pathogène de ces substances ne paraît pas pouvoir être menée à bien autrement qu'en considérant, l'un après l'autre, les principaux représentants de ces amines et les composés qui leur sont strictement apparentés, quitte à chercher ensuite une synthèse des résultats.

Le présent article, le premier d'une série qui sera consacrée à ce type de substances, a pour objet la β-naphtylamine, cancérogène important et connu depuis longtemps, responsable chez l'homme et certains animaux de tumeurs de la vessie.

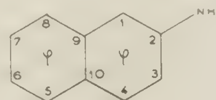
Remarquons, dès le début, qu'il est parfaitement évident *a priori*, qu'à moins de pouvoir incorporer simplement la β-naphtylamine dans une des familles de cancérogènes déjà précédemment étudiées ([2]), comme par exemple la famille des hydrocarbures aromatiques et de leurs dérivés substitués, il ne doit guère être possible d'établir facilement une corrélation entre la structure électronique de cette molécule et son activité pathogène, la raison fondamentale en étant l'absence d'étude expérimentale sur des dérivés apparentés à la β-naphtylamine. En effet bien que l'on puisse certainement associer au cas de la β-naphtylamine celui du 2-aminoanthracène ou du 2-acétylaminophénanthrène, un tel ensemble n'est ni assez vaste, ni assez nuancé, pour permettre l'établissement de corrélations précises entre la structure et l'activité. D'autre part, et ceci est d'ailleurs surprenant, aucune étude expérimentale, au point de vue de la possibilité de production des tumeurs, ne paraît avoir été effectuée sur des dérivés substitués, par exemple méthylés, de la β-naphtylamine.

Malgré cet handicap initial, il nous a néanmoins paru intéressant d'étudier les différents aspects de la structure électronique de la β-naphtylamine, en particulier en relation avec sa réactivité chimique, ainsi que sa réactivité métabolique. En effet, les recherches effectuées auparavant pour d'autres groupes de molécules cancérogènes ([2]), ont bien montré que c'est dans ces deux domaines que les corrélations les plus significatives peuvent être obtenues entre la structure et l'activité. D'autre part, la comparaison de la réactivité chimique et de la réactivité biochimique de la β-naphtylamine attire bien l'attention sur certaines particularités qui méritent un examen approfondi.

LA RÉACTIVITÉ CHIMIQUE DE LA β-NAPHTYLAMINE

a) Résultats expérimentaux.

La réactivité de la β-naphtylamine et de son dérivé acétylé a été étudiée par différents auteurs ([3 à 12]).



Les conditions expérimentales ainsi que les principaux points d'attaque sont indiqués dans le tableau I.

Ces résultats méritent quelques commentaires :

1° On remarque que, en ce qui concerne les réactions électrophiles les mieux connues, il existe, suivant les conditions expérimentales, deux groupes de sommets réactifs : d'une part 1 et 1-6, d'autre part 5-8.

2° En particulier, en ce qui concerne la nitration et la sulfonation, l'attaque de la molécule de β-naphtylamine, en milieu sulfurique et à basse température, a lieu en 5 et 8. Toutefois, quand la sulfonation est effectuée dans les mêmes conditions de concentration, mais à température élevée (vers 150° C), le sommet 6 devient réactif.

3° La sulfonation par SO_3HCl en milieu apolaire de tétrachloréthane affecte la position 1.

4° Quand on attaque le dérivé acétylé, le 2-acétylaminonaphtalène, la nitration en milieu acétique se fait principalement sur le sommet 1, la sulfonation sur les sommets 5 et 8.

5° Signalons que la fixation du chlore sur les positions 5 et 8 de la β-naphtylamine, étudiée par Ad. Claus et O. Jack (10), a été ensuite contestée par H. Franzen et G. Stauble (11) qui, dans les mêmes conditions expérimentales que les auteurs précédents, n'ont trouvé aucun produit de substitution de la β-naphtylamine.

6° La fixation du groupement NH_2, réaction nucléophile, a lieu essentiellement sur le carbone 5.

b) Interprétation théorique :

La réactivité chimique de la β-naphtylamine est influencée *a priori* par deux effets qui interfèrent dans des proportions variables suivant les conditions expérimentales :

TABLEAU I

Les principales réactions d'addition et de substitution dans le noyau naphtalénique de la β-naphtylamine et du 2-acétylamino naphtalène

	Réactivité du 2-amino naphtalene — Conditions expérimentales	Réactivité du 2-amino naphtalene — Dérivés formés	Réactivité du 2-acétylamino naphtalene — Conditions expérimentales	Réactivité du 2-acétylamino naphtalene — Dérivés formés
HYDROGÉNATION	Action du sodium sur une solution d'amine dans l'alcool amylique ou réduction catalytique par la méthode de Sabatier et Senderens.	1-2-3-4-tétrahydro	Réduction catalytique par la méthode de Sabatier et Senderens.	5-6-7-8-tétrahydro
HALOGÉNATION	Passage d'un courant de chlore à travers une suspension de sulfate en milieu sulfurique à 0° C.	5,8-dichloro	Passage d'un courant de chlore à travers une solution acétique de 2-acétylamino naphtalène.	1-chloro
	Passage d'un courant d'air sec chargé de Brome, à travers une suspension de sulfate dans l'acide sulfurique, ou une solution acétique, ou une solution chlorhydrique de l'amine.	1,6-dibromo	Passage d'un courant d'air sec chargé de Brome à travers une solution acétique.	1-bromo et 1,6-dibromo
			Action du chlorure d'iode sur une solution acétique.	1-iodo
NITRATION	Action du nitrate de potassium sur une suspension de sulfate dans l'acide sulfurique, à 0° C.	5-nitro et 8-nitro	Action de l'acide nitrique sur une solution acétique, à 0° C.	1-nitro
SULFONATION	Action de l'acide sulfurique à 20° C-80° C.	acides 5- et 8-sulfonique	Action de l'acide sulfurique à température ambiante.	acides 5- et 8-sulfonique
	Conditions précédentes à 160° C.	acides 6- et 7-sulfonique		
	Action de la chlorhydrine sulfurique sur l'amine en solution de tétrachloréthane.	acide 1-sulfonique		
FIXATION DE NH^2	Action de l'amidure de sodium sur une solution d'amine dans le naphtalène, à 170° C-230° C.	5-amino		

1° Réactivité plus grande des sommets α que des sommets β dans le noyau naphtalénique.

2° Effet *ortho-para* directeur du groupement NH_2. Pour rendre compte théoriquement de la réactivité de la β-naphtylamine, nous avons calculé par la méthode L. C. A. O. :

1° Le diagramme moléculaire de ce composé (charges, indices de liaison mobile, indices de valence libre).

2° Les énergies de polarisation, électrophiles, radicalaires et nucléophiles, des différents atomes de carbone, suivant la méthode de Wheland [13].

3° Les énergies d'*ortho*polarisation des différentes liaisons, suivant la méthode de Brown [14].

4° Les indices complexes, définis par A. et B. Pullman [2], pouvant, dans certains mécanismes d'addition, caractériser la réactivité des liaisons.

Les paramètres utilisés pour ces calculs sont :

— intégrale de Coulomb de l'atome d'azote

$$\alpha_N = \alpha_C + \beta_{C-C}$$

— intégrale de résonance de la liaison N-C

$$\beta_{N-C} = 0{,}9\beta_{C-C}$$

— intégrales de résonance des liaisons β du noyau naphtalénique :

$$\beta_{C_1-C_2} = \beta_{C_3-C_4} = \beta_{C_5-C_6} = \beta_{C_7-C_8} = 1{,}1\beta_{C-C}$$

Les résultats obtenus sont résumés dans la figure 1, et les tableaux II et III :

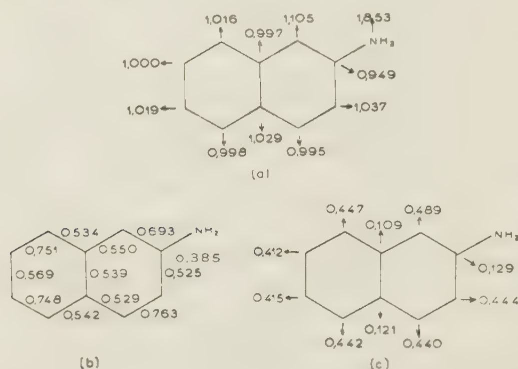


Fig. 1. — *Le diagramme moléculaire de la β-naphtylamine.*
a) Charges électriques.
b) Indices de liaison mobile.
c) Indices de valence libre.

L'examen de ces résultats montre que le sommet 1 de la molécule est le plus fortement chargé ; puis viennent les sommets 3, 6, 8. D'autre part, le sommet 1 est aussi le plus polarisable vis-à-vis des réactions électrophiles ; puis viennent les sommets 8, 3, 6. C'est donc la position 1 qui apparaît nettement comme la plus favorable à une attaque électrophile. Pour

TABLEAU II

Les énergies de polarisation des atomes de carbone dans la β-naphtylamine

Atome de carbone	Energie de polarisation (en unité β_{C-C}) pour une réaction : électrophile	nucléophile	radicalaire
1	2,104	2,598	2,351
3	2,426	2,599	2,512
4	2,506	2,506	2,506
5	2,496	2,496	2,496
6	2,493	2,672	2,582
7	2,611	2,611	2,611
8	2,405	2,529	2,467

les autres sommets, l'absence de parallélisme entre la distribution des charges et celle des énergies de polarisation électrophile, ne permet pas de conclusion définitive sur leurs réactivités relatives.

TABLEAU III

Les énergies de localisation des liaisons carbone-carbone dans la β-naphtylamine

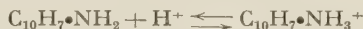
Liaison	Energie de localisation de la liaison (en unité β_{C-C})	Indice complexe de la liaison (en unité β_{C-C})
3-4	1,124	3,550
5-6	1,196	3,689
7-8	1,186	3,592

Les atomes de carbone possédant un défaut de charge par rapport à l'unité sont : l'atome 4, le plus fortement déchargé, puis 5 ; les atomes les plus polarisables vis-à-vis des réactions nucléophiles sont 5, puis 4. Ce sont donc ces deux atomes qui paraissent les plus sensibles à une attaque nucléophile, sans qu'il soit possible de prévoir lequel des deux est le plus réactif, par suite de l'inversion observée dans la répartition des indices statiques et dynamiques.

Les résultats théoriques rendent donc très bien compte de la réactivité électrophile du sommet 1, observée dans certaines conditions expérimentales d'attaque de la β-naphtylamine, et aussi principalement dans l'attaque du dérivé 2-acétylaminonaphtalène, molécule pour laquelle l'étude théorique effectuée sur la β-naphtylamine est sensiblement valable. Mais les valeurs théoriques trouvées n'expliquent pas la réactivité sélective des sommets 5 et 8, observée quand l'attaque électrophile de l'amine ou de son dérivé acétylé est produite en milieu sulfurique et à basse température.

Pour expliquer ce dernier fait, on peut toutefois supposer [6] que l'attaque électrophile, en milieu

sulfurique et à basse température, se produit, non pas sur l'amine libre, mais probablement sur l'ion β-naphtylammonium, qui se trouve, au sein du milieu réactif, en équilibre avec l'amine libre :



$$C_{10}H_7{\bullet}NH_2 + H^+ \rightleftarrows C_{10}H_7{\bullet}NH_3^+$$

Partant de cette hypothèse, nous avons alors étudié théoriquement la réactivité de l'ion β-naphtylammonium, en faisant appel aux indices de structure statiques et aux indices dynamiques caractérisant la réactivité des atomes de carbone de son noyau. Le calcul de ces indices a été effectué à l'aide des paramètres de structure suivants :

— intégrales de Coulomb des atomes de Carbone C_1, C_2, C_3 (rendant compte de la forte électronégavité du groupement NH_3^+) :

$$\alpha_{C_1} = \alpha_{C_3} = \alpha_C + 0{,}1\beta_{C-C}$$
$$\alpha_{C_2} = \alpha_C + 0.5\beta_{C-C}$$

— intégrales de résonance des liaisons α du noyau naphtalénique :

$$\beta_{C_1-C_2} = \beta_{C_3-C_4} = \beta_{C_5-C_6} = \beta_{C_7-C^8} = 1{,}1\beta_{C-C}$$

Nous avons négligé l'effet d'hyperconjugaison lié à l'existence du groupement NH_3^+. Les résultats obtenus sont résumés dans la figure 2 et le tableau IV.

TABLEAU IV

Les énergies de polarisation des atomes de carbone dans l'ion β-naphtylammonium

Atome de carbone	Energie de polarisation (en unité β_{C-C}) pour une réaction : électrophile	nucléophile	radicalaire
1(*)	2,566	2,348	2,557
3(*)	2,551	2,627	2,689
4	2,570	2,421	2,495
5	2,506	2,476	2,491
6	2,668	2,543	2,606
7	2,633	2,587	2,610
8	2,527	2,443	2,485

On constate que la formation de l'ion produit une désactivation générale du noyau naphtalénique. Tous les atomes de carbone susceptibles d'être attaqués, sont caractérisés par un défaut de charge par rapport à l'unité. Toutefois, *les sommets les plus polarisables vis-à-vis des réactions électrophiles sont les sommets 5, puis 8, résultat permettant de prévoir une attaque électrophile sur ces deux positions, en accord avec l'expérience.*

(*) Nous avons utilisé pour l'énergie d'un doublet électronique localisé sur les atomes 1 ou 3 la valeur

$$2\,(\beta_C + 0{,}1\,\beta_{C-C})$$

Pour une discussion concernant la validité des énergies de polarisation ainsi calculées pour ces deux atomes, voir [13].

En résumé, l'étude théorique de la réactivité chimique de la β-naphtylamine vis-à-vis des réactions de substitution, conduit aux résultats suivants :

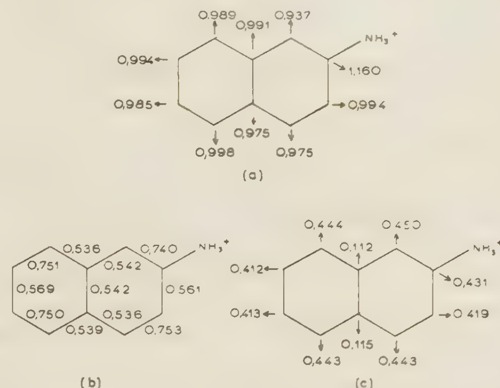


Fig. 2. — *Le diagramme moléculaire de l'ion β-naphtylammonium.*

a) Charges électriques.
b) Indices de liaison mobile.
c) Indices de valence libre.

1° Une attaque sur l'amine libre, ou sur les dérivés β-acétylaminonaphtalènique $C_{10}H_7NH\text{-}COCH_3$, et acide β-naphtylsulfamique, $C_{10}H_7NH.SO_3H$, conduit à la fixation d'un substituant électrophile sur le carbone 1, d'un substituant nucléophile sur le carbone 5, en accord avec les résultats expérimentaux.

2° Une attaque électrophile de l'ion β-naphtylammonium conduit à un dérivé substitué en 5 ou 8, en accord également avec les résultats expérimentaux.

3° En revanche, il paraît important de signaler que les résultats théoriques ne rendent pas compte de la réactivité expérimentale du carbone 6, observée dans la sulfonation à température élevée de la β-naphtylamine et dans l'halogénation du dérivé acétylé. Comme cette position 6 apparaît réactive principalement quand une première substitution a déjà eu lieu en 1, il nous a paru intéressant de calculer les indices dynamiques dans le dérivé 1-bromo 2-aminonaphtalène. Les calculs ont été effectués à l'aide des paramètres de structure suivants :

Intégrale de Coulomb de l'atome d'azote :

$$\alpha_N = \alpha_C + \beta_{C-C}$$

Intégrale de Coulomb de l'atome de brome :

$$\alpha_{Br} = \alpha_C + 2{,}7\beta_{C-C}$$

Intégrale de Coulomb du carbone C_1 :

$$\alpha_{C_1} = \alpha_C + 0{,}27\beta_{C-C}$$

Intégrale de résonance de la liaison N-C :

$$\beta_{N-C} = 0{,}9\beta_{C-C}$$

Intégrale de résonance de la liaison Br-C :

$$\beta_{Br-C} = 0{,}4\beta_{C-C}$$

TABLEAU V

Les énergies de polarisation des atomes de carbone dans le 1-bromo 2-amino naphtalène

Atome de carbone	Energie de polarisation (en unité β_{C-C}) pour une réaction : électrophile	nucléophile	radicalaire
3	2,282	2,438	2,360
4	2,399	2,251	2,325
5	2,326	2,290	2,308
6	2,374	2,548	2,461
7	2,504	2,455	2,479
8	2,222	2,352	2,287

Les résultats obtenus, notés dans le tableau V, ne permettent pas de prévoir une attaque électrophile du dérivé 1-bromo 2-amino naphtalène en position 6.

Réactivité des liaisons :

La réactivité théorique d'une liaison peut être étudiée en faisant appel, soit à son indice de liaison mobile et son énergie d'*ortho*-polarisation, soit à son indice complexe défini par A. et B. Pullman. Les deux premiers indices permettent d'interpréter des mécanismes d'addition mettant en jeu la seule stabilité du composé formé. L'indice complexe, dont la valeur dépend à la fois de l'énergie de localisation de la liaison et de l'énergie de polarisation électrophile du sommet de la liaison le plus polarisable, permet de rendre compte du caractère électrophile initial de certains mécanismes d'addition, tels que l'ozonisation, dont la première étape est une attaque électrophile d'un des atomes de la liaison [15]. Notons toutefois qu'il existe une difficulté à utiliser, dans le cas des hydrocarbures substitués, l'indice complexe d'une liaison pour expliquer son aptitude à subir une réaction d'addition ; en effet, nous avons noté précédemment que le jeu de paramètres structuraux utilisés dans l'étude théorique de la β-naphtylamine, ne rend pas bien compte des réactivités électrophiles relatives des sommets *ortho* et *para*, exagérant la réactivité du carbone 3 par rapport à celle du carbone 6 ; or, la réactivité électrophile de ces sommets intervient dans le calcul de l'indice complexe des liaisons 3-4 et 5-6.

Malgré cette réserve, les valeurs trouvées pour les indices de liaison mobile, les énergies de localisation et les indices complexes (voir fig. 1, et tableau III) des différentes liaisons de la β-naphtylamine, désignent la liaison 3-4 comme la plus apte à subir une réaction d'addition.

Malheureusement, expérimentalement, on ne connaît comme réaction d'addition sur le noyau naphtalénique de la β-naphtylamine, que l'hydrogénation qui affecte l'un des cycles en entier (voir tableau I). Aucun des réactifs tels que l'ozone, tétraoxyde d'osmium, n'a été expérimenté pour cette molécule.

LA RÉACTIVITÉ MÉTABOLIQUE DE LA β-NAPHTYLAMINE

a) Résultats expérimentaux :

Introduite dans l'organisme, la β-naphtylamine subit les transformations principales suivantes [1, 16, 17] :

1° le groupement NH_2 peut :

a) Être acétylé en groupement acétylamino.

b) Réagir avec un sulfate pour donner le dérivé $C_{10}H_7NH.SO_3H$.

c) Réagir avec l'acide glucuronique pour donner l'ester correspondant $C_{10}H_7NH.C_6H_9O_6$.

2° Le noyau naphtalénique peut être oxydé en position 1 ou 6 ; les dérivés formés sont le 1-hydroxy 2-aminonaphtalène et le 6-hydroxy 2-aminonaphtalène. Cette hydroxylation est suivie soit par la combinaison du groupement OH avec un sulfate pour donner le dérivé $R—O—SO_3H$, soit par une glucuronoconjugaison conduisant au dérivé $R.O.C_6H_9O_6$. La capacité de conjugaison avec les sulfates étant limitée [18], la glucuronoconjugaison porte sur l'excès de substance à détoxiquer.

3° Il peut y avoir formation du dérivé 5,6-dihydrodihydroxy 2-aminonaphtalène.

Ainsi donc, si l'on met à part les réactions ayant lieu sur le substituant lui-même, les principaux centres de réactivité métabolique du squelette naphtalénique paraissent être : le carbone 1, le carbone 6 et essentiellement la liaison 5-6. Il apparaît donc ici, tout comme c'était le cas pour les hydrocarbures polybenzéniques cancérogènes, une différence appréciable entre les réactivités *in vitro* et *in vivo*.

b) Essai d'interprétation théorique :

Il n'y a guère de difficulté, naturellement, pour interpréter la grande réactivité métabolique du carbone 1 de la β-naphtylamine, puisque celle-ci peut être attribuée aux mêmes facteurs que ceux qui déterminent la réactivité chimique analogue. En revanche, on ne saurait interpréter de la même façon la forte réactivité du carbone 6 et de la liaison 5-6. C'est donc l'interprétation de ces dernières manifestations de réactivité qui présente le plus d'intérêt et qui peut, peut-être, avoir de l'importance pour la compréhension du mécanisme de l'action cancérogène de la β-naphtylamine.

Or, pour interpréter la présence d'une réactivité *in vivo*, différente de la réactivité *in vitro*, il est naturel de penser à un mécanisme analogue à celui proposé par E. Boyland [19] et développé par

A. et B. PULLMAN (²) dans le cas des hydrocarbures non substitués ; nous avons donc supposé que, avant son oxydation métabolique, la molécule de β-naphtylamine pourrait former, dans l'organisme, un complexe avec un élément cellulaire récepteur. La formation de ce complexe pourrait s'établir à travers la liaison 3-4 jouant le rôle de région K, et, suivant sa nature, modifier plus ou moins profondément la réactivité du noyau naphtalénique.

Nous avons, dans ce sens, déterminé théoriquement, par la méthode L. C. A. O., l'emplacement des centres réactifs probables du noyau, quand la molécule de β-naphtylamine est engagée dans deux sortes de complexes d'addition :

1° L'addition entre molécule et élément cellulaire a lieu au moyen des liaisons du type quinonique.

2° L'addition molécule-cellule est du même type qu'une addition ordinaire sur la liaison 3-4.

Dans le premier cas, nous avons supposé que la réactivité du noyau naphtalénique était comparable à celle du noyau dans la molécule de 3-amino 1-2-naphtoquinone ; nous avons donc calculé les indices statiques et dynamiques dans cette dernière molécule (fig. 3, tableaux VI et VII).

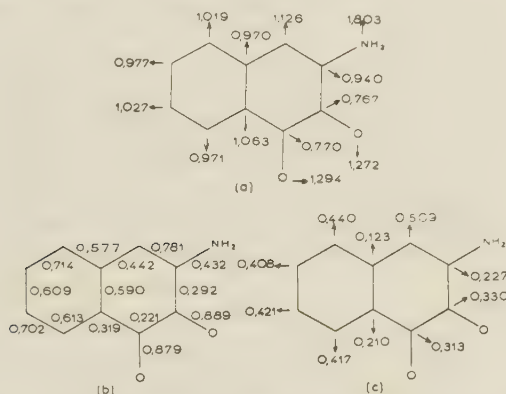


Fig. 3. — *Le diagramme moléculaire de la* 3-*amino* 1-2-*naphtoquinone.*

a) Charges électriques.
b) Indices de liaison mobile.
c) Indices de valence libre.

TABLEAU VI

Les énergies de polarisation des atomes de carbone dans la 3-*amino* 1-2-*naphtoquinone*

Atome de carbone	Energie de polarisation (en unité β_{C-C}) pour une réaction : électrophile	nucléophile	radicalaire
1	2,012	2,424	2,218
5	2,693	2,507	2,600
6	2,404	2,576	2,490
7	2,713	2,502	2,607
8	2,401	2,564	2,482

TABLEAU VII

Les énergies de localisation des liaisons carbone-carbone dans la 3-*amino* 1-2-*naphtoquinone*

Liaison	Energie de localisation de la liaison (en unité β_{C-C})	Indice complexe de la liaison (en unité β_{C-C})
5-6	1,345	3,749
7-8	1,303	3,704

Ces calculs ont été effectués à l'aide des paramètres de structure suivants :

Mêmes paramètres que ceux utilisés pour l'étude de la β-naphtylamine, et :

Intégrale de Coulomb de l'atome d'oxygène : $\alpha_0 = \alpha_C + 1{,}2\,\beta_{C-C}$

Intégrale de résonance de la liaison C = O : $\beta_{C-0} = 2\,\beta_{C-C}$

Pour étudier la réactivité du noyau naphtalénique quand la molécule est engagée dans un complexe du deuxième type, nous avons fait appel aux indices statiques et dynamiques obtenus pour un dérivé d'addition sur la liaison 3-4 de la β-naphtylamine (voir fig. 4, tableaux VIII et IX).

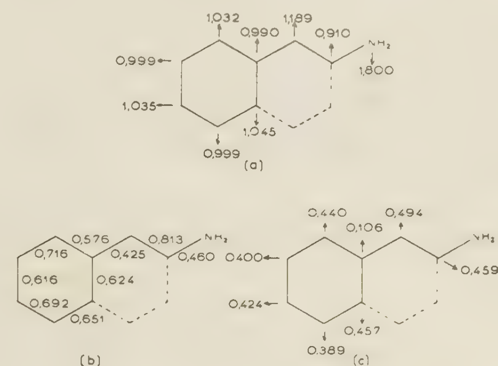


Fig. 4. — *Le diagramme moléculaire d'un derivé d'addition sur la liaison* 3-4 *de la* β-*naphtylamine.*

a) Charges électriques.
b) Indices de liaison mobile.
c) Indices de valence libre.

TABLEAU VIII

Les énergies de polarisation des atomes de carbone dans un dérivé d'addition 3-4 *de la* β-*naphtylamine*

Atome de carbone	Energie de polarisation (en unité β_{C-C}) pour une réaction : électrophile	nucléophile	radicalaire
1	1,968	3,027	2,498
5	2,700	2,700	2,700
6	2,359	2,659	2,509
7	2,664	2,664	2,664
8	2,367	2,637	2,502

TABLEAU IX

Les énergies de localisation des liaisons carbone-carbone dans un dérivé d'addition 3-4 de la β-naphtylamine

Liaison	Energie de localisation de la liaison (en unité β_{C-C})	Indice complexe de la liaison (en unité β_{C-C})
—	—	—
5-6	1,415	3,774
7-8	1,319	3,686

Il résulte de cette étude que *la molécule de β-naphtylamine, engagée dans l'un ou l'autre type de complexe, présente comme sommets les plus réactifs vis-à-vis des réactions électrophiles, les sommets* 1, *puis* 6. Ces deux sommets sont, en effet, à la fois les plus chargés et les plus polarisables. Ainsi l'hypothèse sur la formation d'un composé d'addition sur la liaison 3-4 s'accorde avec les résultats essentiels sur la réactivité métabolique. La seule variante expérimentale qui reste inexpliquée est la formation du dihydrodiol en 5-6 ; en effet, les valeurs des énergies d'*ortho*polarisation et des indices complexes désignent la liaison 7-8 comme la plus réactive. Toutefois, cette dernière réaction devient compréhensible si l'on considère la possibilité d'un mécanisme d'addition en deux temps, analogue à celui envisagé par Wibaut et Sixma [15] pour l'ozonization : la formation du diol débuterait par une attaque électrophile de la position 6, suivie par l'ouverture de la liaison 5-6, suivie à son tour par l'accomplissement de la réaction en 5. Dans de telles conditions, il n'est pas impossible que l'emplacement de la réaction globale soit déterminé essentiellement par la forte réactivité du carbone 6.

On peut également se demander si le dérivé métabolique hydroxylé en 6 ne provient pas, dans ces conditions, d'une décomposition du dihydrodiol 5-6. Telle est, en effet, l'origine probable des phénols métaboliques provenant des hydrocarbures aromatiques polycycliques [20].

En fait, Badger [21] a examiné les données expérimentales chimiques disponibles dans le cas des dérivés substitués des hydrocarbures aromatiques et a pu constater que, dans l'ensemble, le groupement OH restant sur l'hydrocarbure après l'élimination de l'eau se trouve en position *para* par rapport au substituant initial, si ce dernier est *ortho-para* directeur, et en position *méta* s'il est *méta* directeur. Dans ces conditions, la décomposition du dihydrodiol 5-6 de la β-naphtylamine devrait effectivement fournir le dérivé hydroxylé en position 6.

Du point de vue théorique, il est intéressant d'examiner si la direction de ce processus d'élimination éventuel pourrait être considérée comme étant déterminée par la stabilité du dérivé aromatique final, comme cela paraissait possible dans le cas des hydrocarbures polycycliques. Dans ce but, nous avons calculé les énergies de résonance des différents dérivés hydroxylés de la β-naphtylamine (tableau X) ; les calculs ont été effectués à l'aide des paramètres de structure suivants :

— paramètres de structure utilisés pour l'étude de la β-naphtylamine, et :

— intégrale de Coulomb de l'atome d'oxygène :

$$\alpha_O = \alpha_C + 2\,\beta_{C-C}$$

— intégrale de résonance de la liaison C — O :

$$\beta_{C-O} = 0{,}9\,\beta_{C-C}$$

Nous avons trouvé, d'après ces calculs, que le dérivé hydroxylé en 5 devrait être plus stable que le dérivé hydroxylé en 6, ce qui paraît donc indiquer que la stabilité du dérivé final ne saurait pas être considérée comme déterminant, d'une façon générale, le sens de la réaction de l'élimination. Signalons, à ce sujet, que nos résultats confirment des calculs effectués par P. Yvan [22] sur les stabilités relatives des dérivés disubstitués du benzène.

Pour terminer, il convient encore de souligner que *l'étude théorique des transformations métaboliques de la β-naphtylamine n'exclut visiblement pas la possibilité de l'existence de plusieurs mécanismes différents responsables, par exemple, les uns d'une hydroxylation sur la position* 1, *et d'autres d'une hydroxylation en* 6. Ce résultat est intéressant en relation avec les récents travaux expérimentaux de J. H. et E. K. Weisburger et H. P. Morris [23] qui indiquent que, probablement, des mécanismes différents interviennent effectivement dans l'hydroxylation métabolique du 2-acétylaminofluorène, selon que cette hydroxylation s'effectue en position *ortho* ou *para* par rapport au groupement acétylamino. Cette conclusion peut s'avérer importante pour des théories telles que celle développée par Clayson et ses coll. [24], qui postulent que le pouvoir cancérogène des amines aromatiques est lié à leur transformation en *ortho*hydroxyamines.

TABLEAU X

Les énergies de résonance des différents dérivés hydroxylés de la β-naphtylamine

Position du groupement OH	1	3	4	5	6	7	8
—	–	–	–	–	–	–	–
Energie de résonance du dérivé (en unité β_{C-C})	2,363	4,063	4,077	4,076	4,064	4,071	4,071

BIBLIOGRAPHIE

(1) Pour une revue générale, voir : G. M. Badger. — *British J. Cancer.*, 1956, **10**, 330.
(2) A. Pullman et B. Pullman. — *Cancérisation par les substances chimiques et structure moléculaire*, Masson & Cie, éd., Paris, 1955.
(3) V. Grignard. — *Traité de Chimie organique*, Masson & Cie, éd., vol. XVII, fasc. 1, 385.
(4) *Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie*, band XII, 1265.
(5) *Elsevier's Encyclopaedia of Organic Chemistry*, vol. 12 B 544.
(6) H. H. Hodgson et D. E. Hathway. — *J. Soc. Dyers colourists*, 1945, **61**, 283 ; 1946, **62**, 42 ; 1947, **63**, 46.

(7) R. Lantz. — *Bull. Soc. Chim.*, 1945, **12**, 253 et 1004.
(8) E. R. Alexander. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1946, **68**, 969 ; 1947, **69**, 1599.
(9) Ad. Claus et O. Philipson. — *J. prakt. Chem.*, 1891, **43**, 47.
(10) Ad. Claus et O. Jäck. — *J. prakt Chem.*, 1898, **57**, 1.
(11) H. Franzen et G. Staüble. — *J. prakt. Chem.*, 1922, **103**, 390.
(12) L. Michaelis. — *Ber.*, 1893, **26**, 2190.
(13) G. W. Wheland. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1942, **64**, 900.
(14) R. D. Brown. — *J. Chem. Soc.*, 1950, 3249.
(15) F. L. J. Sixma et J. P. Wibaut. — *Rec. Trav. Chim.*, 1952, **71**, 473.
(16) E. Boyland. — *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 1956, **38**, 827.
(17) J. Booth, E. Boyland et D. Manson. — *Biochem. J.*, 1955, **60**, 62.
(18) *Pharmacodynamie Biochimique*, Masson & Cie, éd., Paris, 1954.
(19) E. Boyland. — *Yale J. Biol. and Med.*, 1948, **20**, 321 ; *Ann. Rev. Biochem.*, 1949, 217.
(20) Pour une revue générale sur le métabolisme des hydrocarbures aromatiques, voir référence (2), p. 195.
(21) G. M. Badger. — *J. Chem. Soc.*, 1949, 2497.
(22) P. Yvan. — *Compt. Rend.*, 1951, **233**, 1198.
(23) J. H. Weisburger, E. K. Weisburger et H. P. Morris. — *Science*, 1957, **125**, 503.
(24) D. B. Clayson. — *British J. Cancer*, 1953, **7**, 460
G. M. Bonser, L. Bradshaw, D. B. Clayson et J. W. Jull. — *British J. Cancer*, 1956, **10**, 539.

N° 55. — SUR LE MÉCANISME DES RÉACTIONS RADICALAIRES DANS LES MOLÉCULES ORGANIQUES CONJUGUÉES.

V. Remarques sur l'affinité méthylique des diènes,

par Bernard PULLMAN

[*Faculté des Sciences de Paris, Laboratoire de Chimie Théorique*, 34, *rue d'Ulm, Paris*, 5e.]

(Manuscrit reçu le 7.7.58.*)*

Nous avons eu l'occasion d'étudier en détail dans les articles précédents de cette série (1) le problème de l'affinité méthylique des différentes familles de molécules organiques conjuguées et en particulier des différents types d'hydrocarbures et nous avons montré que l'on peut rattacher cette affinité d'une façon très satisfaisante aux énergies de polarisation radicalaire de ces composés. Très récemment Rajbenbach et Szwarc (2) ont publié quelques données complémentaires relatives à l'affinité méthylique des diènes et il nous a paru utile de compléter cette étude au point de vue théorique.

La figure 1 représente les énergies de polarisation radicalaire (en unités β) des carbones des différents diènes étudiés par les auteurs précités; le tableau compare de la manière habituelle les données expérimentales aux données théoriques et la figure 2 schématise la relation entre l'affinité méthylique

Allène	$\overset{2,26}{CH_2} = \overset{2,29}{C} = CH_2$
Butadiène-1,2	$\overset{2,52}{CH_2} = C = \overset{2,40}{CH} - CH_3$
Butadiène-1,3	$\overset{1,93}{CH_2} = \overset{2,39}{CH} - CH = CH_2$
Diméthyl-2,3 butadiène-1,3	$\overset{1,78}{CH_2} = C(CH_3) - C(CH_3) = CH_2$
Tétraméthyl-1,1,4,4-butadiène-1,3	$(CH_3)_2C = \overset{2,48}{CH} - CH = C(CH_3)_2$
Diphényl-1,4 butadiène 1,3	$\overset{2,18}{CH}(C_6H_5) = \overset{2,19}{CH} - CH = CH(C_6H_5)$
Tétraphényl-1,1,4,4 butadiène-1,3	$(C_6H_5)_2C = \overset{2,05}{CH} - CH = C(C_6H_5)_2$

Fig. 1 : Énergies de polarisation radicalaire (en β).

et l'énergie de polarisation radicalaire. Les énergies de polarisation ont été évaluées en adoptant des valeurs appropriées pour les intégrales d'échange des différentes liaisons C — C et, en tenant compte de l'hyperconjugaison des groupes $C = H_2$ et $C \equiv H_3$. En particulier les calculs relatifs aux cumulènes étaient basés sur notre étude antérieure de ces corps ([3]).

Les conclusions suivantes méritent d'être soulignées :

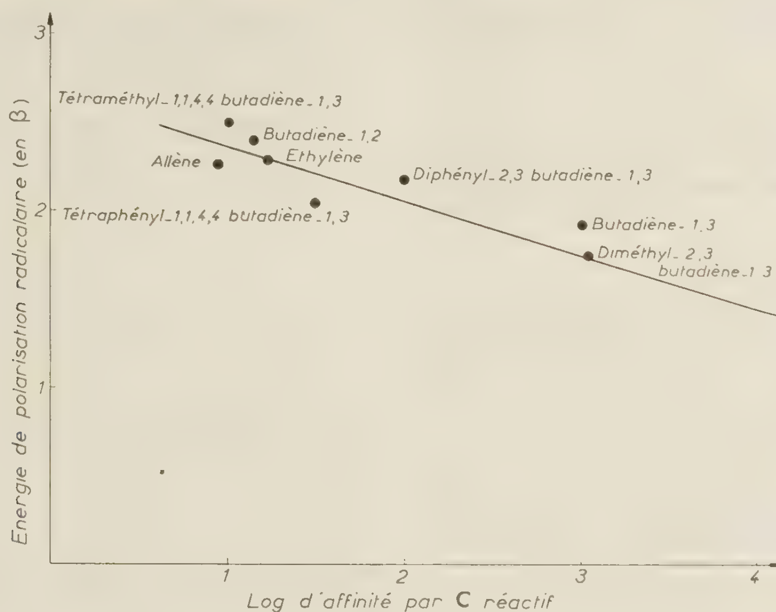


Fig. 2.

TABLEAU

Affinité méthyliques des diènes (*à* 65°).

Composé	Affinité méthylique globale	Affinité méthylique par carbone réactif	log. d'affinité par carbone réactif	Energie de polarisation radicalaire minimum
Allène	17,6	8,8	0,94	2,26
Butadiène-1,2	14,8	14,8	1,17	2,40
Butadiène-1,3	2 015	1 007	3,003	1,93
Diméthyl-2,3 butadiène-1,3	2 230	1 115	3,047	1,78
Diphényl-2,3 butadiène-1,3	378	95	1,977	2,18
Tétraméthyl-1,2,3,4 butadiène-1,3	21,3	10,6	1,025	2,48
Tétraphényl-1,2,3,4 butadiène-1,3	60	30	1,477	2,05
Éthylène	34	17	1,23	2,3

1) La corrélation entre l'affinité méthylique et l'énergie de polarisation radicalaire reste satisfaisante dans cette nouvelle série de corps.

2) *Contrairement à l'opinion de Rajbenbach et Szwarc nous pouvons prévoir que le centre réactionnel essentiel des cumulènes vis-à-vis des radicaux libres méthyles se trouve non pas sur le carbone central mais sur les carbones terminaux.*

3) La substitution méthylique sur les carbones réactifs (terminaux) des diènes diminue l'affinité méthylique de ces substances; en revanche, une substitution méthylique sur les carbones de réactivité secondaire augmente cette affinité. La théorie et l'expérience s'accordent complètement à ce sujet.

4) Comme dans les exemples étudiés dans les articles précédents de cette série, le rôle de l'empêchement stérique dans la détermination des affinités méthyliques paraît réduit.

5) Signalons encore que la comparaison des résultats présents relatifs au butadiène-1,3 à ceux connus

pour le styrolène explique sans difficulté la plus grande affinité méthylique du butadiène. En effet, l'énergie de polarisation radicalaire du carbone terminal extracyclique du styrolène est égale à 2,05 β.

*
* *

L'auteur remercie Mlle Effinger pour l'aide dans les calculs des énergies de polarisation.

BIBLIOGRAPHIE

(1) Pour les 3 premiers articles de cette série voir le Colloque International sur le calcul des fonctions d'onde moléculaires. C.N.R.S. Paris, 1957 (sous presse). Pour le quatrième article : B. Pullman et J. Effinger, *Bull. Soc. Chim.*, 1958, p. 482.

(2) A. Rajbenbach et M. Szwarc. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1957, **79**, 6343.

(3) B. Pullman et G. Berthier. — *Bull. Soc. Chim.*, 1949, **16**, 145.

N° 56. — POTENTIEL D'IONISATION ET FORCE BASIQUE DES HÉTÉROCYCLES POLYAZOTÉS

par TAKESHI NAKAJIMA et Mme ALBERTE PULLMAN

[*Laboratoire de Chimie Théorique, Faculté des Sciences de Paris*, 34, *rue d'Ulm, Paris*, 5e.]

(*Manuscrit reçu le* 23.5.58.)

SOMMAIRE

La méthode du champ moléculaire self-consistent indique que le premier potentiel d'ionisation des diazines est dû aux électrons du doublet libre de l'azote. D'autre part, on montre l'existence d'une corrélation entre ce potentiel d'ionisation et la force basique des hétérocycles azotés.

I. — Potentiels d'ionisation des diazines benzéniques et des méthylpyridines.

Un groupe d'auteurs japonais (1) a mesuré récemment le premier potentiel d'ionisation des diazines benzéniques. Il ressort de ces mesures que les diazines sont moins facilement ionisables que la pyridine, l'ordre des potentiels croissants étant pyridazine, pyrimidine, pyrazine. Ces auteurs estiment que leurs résultats suggèrent fortement que ce premier potentiel d'ionisation est dû aux électrons du *doublet libre* de l'azote.

On peut considérer comme une confirmation indirecte de cette conception le fait que des calculs de potentiel d'ionisation des électrons π des liaisons doubles, tant par la méthode de HÜCKEL (1) que par la méthode self-consistente (2), ne correspondent pas du tout à l'ordre expérimental. Néanmoins, des calculs approximatifs, effectués pour le potentiel d'ionisation du doublet (1), ne donnent pas non plus un accord excellent avec l'expérience.

Étant particulièrement intéressés par les propriétés des hétérocycles polyazotés en relation avec nos recherches sur la structure électronique des bases pyrimidiques et puriques qui entrent dans la constitution des acides nucléiques ou interviennent en chimiothérapie anticancéreuse (3), nous avons repris le calcul théorique des potentiels d'ionisation des doublets libres par une méthode perfectionnée utilisant un procédé self-consistent (4) simplifié par l'hypothèse du recouvrement différentiel nul et l'introduction de valeurs semi-empiriques des intégrales atomiques (5). Avec ces simplifications, on peut montrer que le potentiel d'ionisation du doublet libre de l'azote d'un hétérocycle s'écrit :

$$I_d = C^{te} + \sum_{p \neq d} Q_p \, (dd/pp), \tag{1}$$

en admettant que les intégrales de pénétration apportent sur chaque atome une contribution constante. Q_p désigne la charge nette en électrons π de l'atome p; (dd/pp) est l'intégrale coulombienne entre l'électron d du doublet et l'électron π de l'atome p. La sommation doit être faite sur tous les atomes p du cycle. Lorsque l'hétérocycle contient deux azotes adjacents, il s'ajoute à l'expression ci-dessus un terme $\beta_{nn'}$, intégrale de cœur relative aux deux atomes voisins.

Cette expression du potentiel d'ionisation indique la raison principale de l'insuffisance de la conception habituelle, qui postule un parallélisme entre la charge nette de l'azote hétérocyclique et sa facilité d'ionisation : elle réside dans le fait que, dans cette conception habituelle, on ne prend en considération que le terme Q_N (dd/NN), négligeant tous les autres termes de l'équation ci-dessus. En réalité, la contribution de ces autres termes, variables d'un azote à l'autre, est souvent suffisamment importante pour déterminer l'ordre relatif de leurs potentiels d'ionisation.

Les résultats obtenus pour les diazines benzéniques ainsi que pour les méthylpyridines sont résumés dans les tableaux I et II. On constate que l'accord entre les potentiels d'ionisation calculés et observés est très satisfaisant, sauf au passage de la série des dérivés monométhylés à la série des dérivés polyméthylés. Cet accord confirme le fait que le premier potentiel d'ionisation des composés étudiés est dû aux électrons du doublet libre de l'azote. Nous avons aussi fait figurer dans les tableaux I et II les charges électriques nettes sur les azotes, Q_N, dont les valeurs montrent, comme nous l'avons signalé auparavant, l'absence d'une relation satisfaisante avec les potentiels d'ionisation.

TABLEAU I

Composé	Nom	Potentiel d'ionisation expérimental (e.v.)	Potentiel d'ionisation calculé (e.v.)	Q_N (L.C.A.O.)	Q_N (S.C.F.) ([2])
	pyridine	9,76	9,76	— 0,157	— 0,100
	pyridazine	9,86	9,83	— 0,098	— 0,055
	pyrimidine	9,91	9,90	— 0,161	— 0,112
	pyrazine	10,01	10,09	— 0,118	— 0,082

TABLEAU II

Composé	Potentiel d'ionisation expérimental (e.v.)	Potentiel d'ionisation calculé (*) (e.v.)	Q_N
pyridine	9,76	9,76	— 0,157
méthyl-3 pyridine	9,71	9,68	— 0,156
méthyl-2 pyridine	9,66	9,65	— 0,174
méthyl-4 pyridine	9,56	9,63	— 0,168
diméthyl-2,5 pyridine		9,57	— 0,173
diméthyl-2,3 pyridine	9,68	9,57	— 0,173
diméthyl-2,6 pyridine	9,57	9,55	— 0,191
diméthyl-2,4 pyridine	9,43	9,52	— 0,185
triméthyl-2,4,6 pyridine		9,42	— 0,202

(*) En utilisant pour la constante de la formule (1) la valeur + 10,54 e.v. déterminée en identifiant le potentiel calculé et le potentiel expérimental de la pyridine.

II. — Relation entre le potentiel d'ionisation et la force basique dans les diazines benzéniques et les méthyl-pyridines.

L'étude *quantitative*, par les méthodes de la chimie théorique, de la force basique des hétérocycles azotés a rencontré jusqu'ici de très nombreuses difficultés ([7]). L'évaluation, par la méthode des perturbations habituelle, des différences de contenu énergétique entre les bases libres et les ions correspondants ne paraît pas avoir fourni de résultats satisfaisants. Quant à la corrélation apparente entre la force basique de ces hétérocycles et la charge nette des azotes, elle est en fait très restreinte et, à cause de cela, susceptible d'induire en erreur.

Étant donné cet état de choses nous avons été frappés d'observer ([8]) l'existence d'*une corrélation empirique entre la force basique des hétérocycles azotés et leur potentiel d'ionisation*, la corrélation étant d'ailleurs plus satisfaisante même, dans les méthyl-pyridines, avec le potentiel calculé qu'avec le potentiel expérimental.

Les pK_a des diazines benzéniques et des méthyl-pyridines (dans H_2O à 25°) sont résumés dans le tableau III ([9]) et la corrélation avec le potentiel d'ionisation est schématisée par les figures 1 et 2 (les diazines naphtaléniques portées également sur la figure 1 seront étudiées dans le paragraphe suivant).

TABLEAU III

Composé	pKa	Composé	pKa
Pyridine	5,23	Méthyl-3-pyridine	5,68
Pyridazine	2,33	Méthyl-2-pyridine	5,97
Pyrimidine	1,30	Méthyl-4-pyridine	6,02
Pyrazine	0,6	Diméthyl-2,5-pyridine	6,51
		Diméthyl-2,3-pyridine	6,53
		Diméthyl-2,6-pyridine	6,75
		Diméthyl-2,4-pyridine	6,79
		Triméthyl-2,4,6-pyridine	7,59

L'existence d'une telle corrélation, si son caractère général était confirmé, serait d'une utilité appréciable pour l'étude de la force basique des hétérocycles, étude qui pourrait ainsi être abordée par l'évaluation du potentiel d'ionisation des doublets libres de leurs azotes. Soulignons que cette corrélation montre bien qu'il n'est pas légitime de lier la force basique de ces composés à la charge individuelle de leurs azotes. Tout comme les potentiels d'ionisation, la *force basique dépend de l'ensemble de la répartition des charges.*

La corrélation dont nous venons de montrer l'existence reçoit une explication par les considérations suivantes :

On peut montrer que la variation d'énergie provoquée par la fixation d'un proton sur l'azote d'un hétérocycle est donnée, en utilisant les mêmes approximations que celles qui nous

ont conduit à l'équation (1) pour le potentiel d'ionisation, par

$$\delta E = q_N \delta\alpha_N + \sum_{p \neq N} Q_p \ (NN/pp) \ \delta Z_N \qquad (2)$$

où q_N est la charge électronique sur l'azote, $\delta\alpha_N$ la variation de l'intégrale coulombienne de l'azote et δZ_N la variation de « la charge effective de l'azote » (pour la définition de cette grandeur voir, par exemple J. A. Pople, *Trans. Far. Soc.*, 1953, 49, 1275). Si l'on examine cette équation on comprend immédiatement en premier lieu, la raison probable de l'insuffisance des procédés de perturbation usuels utilisés pour l'évaluation de cette grandeur. En effet, dans ces procédés on n'utilisait, en général, que le premier terme de l'équation (2). Or l'exemple des potentiels d'ionisation nous permet de prévoir que la contribution du second terme doit certainement être très importante. De plus, on peut récrire l'équation (2) comme suit :

$$\delta E = C^{te} + \sum_{p} Q_p \ (NN/pp) \ \delta Z_N \qquad (3)$$

la valeur de la constante étant ici négative.

Si l'on admet alors que l'intégrale coulombienne (dd/pp) entre l'électron du doublet libre de l'azote et l'électron π de l'atome p du cycle n'est pas très différente de l'intégrale (NN/pp) correspondante entre les électrons π, on constate que l'équation (3) est essentiellement équivalente à l'équation (1), bien que les valeurs absolues des grandeurs calculées soient naturellement différentes. En fait on peut effectivement montrer l'égalité approximative des intégrales (dd/pp) et (NN/pp) de sorte que nous utilisons en réalité dans cet article les intégrales (NN/pp) au lieu des intégrales (dd/pp). Cet état de choses explicite donc les raisons de la corrélation entre le potentiel d'ionisation des doublets libres et la force basique des hétérocycles azotés et l'approximation utilisée pour les valeurs des intégrales explique même pourquoi la corrélation est plus satisfaisante avec les potentiels d'ionisation calculés qu'avec les potentiels observés.

III. — Potentiel d'ionisation et force basique de quelques autres groupes de composés azotés.

Les hétérocycles azotés précités sont pratiquement les seuls dont on connaisse les potentiels d'ionisation. Néanmoins avant d'utiliser notre corrélation pour l'étude de la force basique des purines et pyrimidines d'intérêt biologique, nous avons vérifié sa validité sur deux autres groupes d'hétérocycles, plus volumineux et plus complexes que les composés précédents, *en comparant leur force basique expérimentale avec les potentiels d'ionisation calculés corraspondants.* Ces deux groupes sont constitués par les diazines naphtaléniques (et la phénazine) (tableau IV et fig. 1) et les dérivés aminés des bases

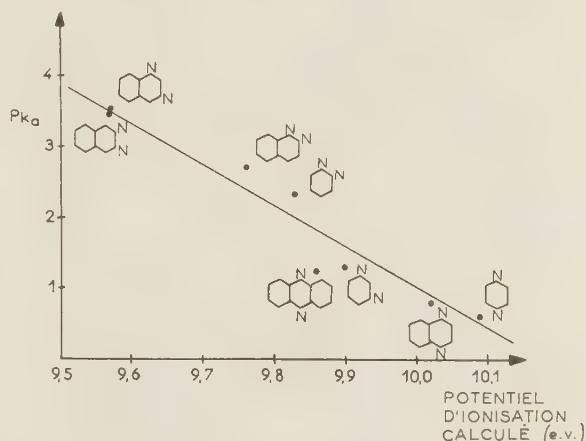


Fig. 1. — Diazines.

azotés : aminopyridines (tableau V et fig. 3), aminoquinoléines (tableau VI et fig. 4) et aminoacridines (tableau VII et fig. 5). Il a été vérifié spectographiquement, que, dans ces dérivés aminés des hétérocycles azotés, le premier proton se fixe sur l'azote du noyau ([11]). La répartition de charges de ces composés est calculée par le procédé de Longuet-

TABLEAU IV

Formule	Nom	Pot. ion. calculé (e.v.)	pK$_a$	Q$_N$
	phtalazine	9,57	3,47	— 0,120
	quinazoline	9,57 10,88	3,51 (3,2)	Q_1 = — 0,181 Q_3 = — 0,166
	cinnoline	9,76 9,83	2,70	Q_1 = — 0,094 Q_2 = — 0,079
	quinoxaline	10,02	≈ 0,8	— 0,121
	phénazine	9,86	1,23	— 0,123

Higgins, c'est-à-dire en supposant que la répartition des charges des dérivés monoaminés des bases

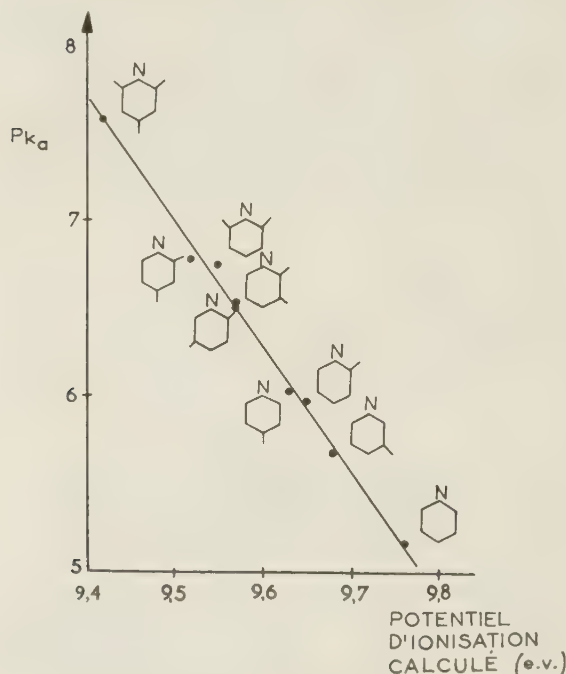


Fig. 2. — Méthylpyridines.

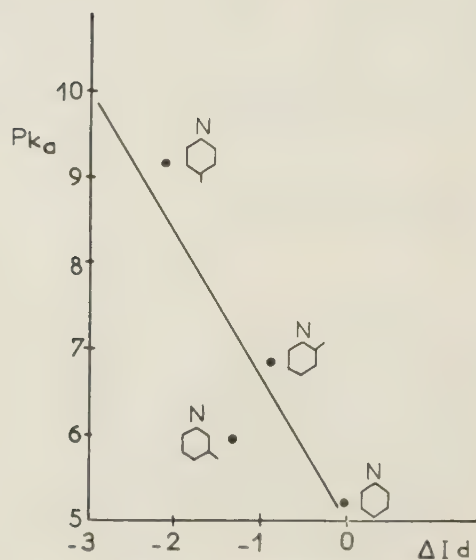


Fig. 3. — Aminopyridines.

monoazotées est donnée par celle de l'orbitale moléculaire non-liante de l'hydrocarbure alternant impair correspondant ([12]).

TABLEAU V

Composé	ΔI_d*	pK_a (dans H_2O à 20°)	Q_N
Pyridine	0,00	5,23	0,000
Amino-2-pyridine	— 0,90	6,86	— 0,143
Amino-3-pyridine	— 1,31	5,98	0,000
Amino-4-pyridine	— 2,13	9,17	— 0,143

(*) ΔI_d donne la variation du potentiel provoquée par la substitution (le signe — montre la diminution et le signe + l'augmentation du potentiel d'ionisation). Il ne faut pas attacher d'importance à la grandeur numérique des ΔI qui dépendent des paramètres LCAO utilisés et sont certainement exagérées. Seule l'évolution des ΔI importe pour le présent calcul.

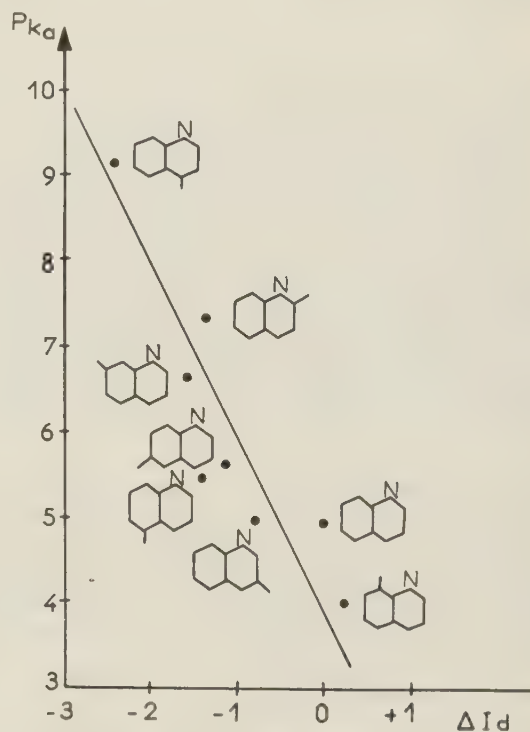


Fig. 4. — Aminoquinoléines.

TABLEAU VI

Composé	ΔI_d	pK_a (dans H_2O à 20°)	Q_N
Quinoléine	0,00	4,94	0,000
Amino-2-quinoléine	— 1,37	7,34	— 0,236
Amino-3-quinoléine	— 0,79	4,95	0,000
Amino-4-quinoléine	— 2,47	9,17	— 0,200
Amino-5-quinoléine	— 1,41	5,46	— 0,050
Amino-6-quinoléine	— 1,15	5,63	0,000
Amino-7-quinoléine	— 1,57	6,65	— 0,059
Amino-8-quinoléine	+ 0,25	3,99	0,000

On constate pour tous ces exemples une corrélation satisfaisante entre le potentiel d'ionisation

TABLEAU VII

Composé	ΔI_d	pK_a (dans H_2O à 20°)	Q_N
—	—	—	—
Acridine	0,00	5,60	0,000
Amino-1-acridine	+ 0,52	4,40	0,000
Amino-2-acridine	— 2,10	8,04	— 0,118
Amino-3-acridine	— 1,05	5,88	0,000
Amino-4-acridine	— 1,78	6,04	— 0,095
Amino-5-acridine	— 3,18	9,99	— 0,286
Diamino-1,9-acridine	+ 1,04	4,3	0,000
Diamino-2,5-acridine	— 5,27	11,4	— 0,403
Diamino-2,6-acridine	— 3,88	9,2	— 0,213
Diamino-2,7-acridine	— 3,15	8,2	— 0,118
Diamino-2,9-acridine	— 1,58	7,2	— 0,118
Diamino-3,5-acridine	— 4,22	10,5	— 0,286
Diamino-3,7-acridine	— 2,10	6,2	0,000

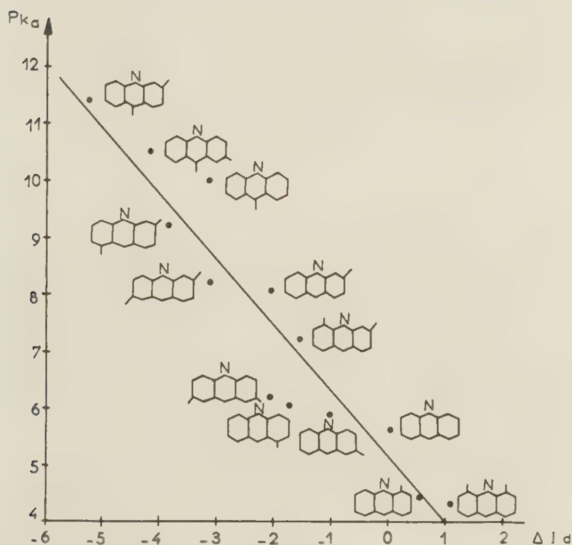


Fig. 5. — Aminoacridines.

cité et la charge de l'azote nucléaire, surtout en ce qui concerne les bases aminées en *ortho* ou *péri*.

Conclusions.

D'une façon générale il paraît donc licite d'utiliser les potentiels d'ionisation calculés des composés hétérocycliques azotés pour l'étude de leur basicité et c'est cela que nous nous proposons de faire, dans une publication prochaine à propos des bases puriques et pyrimidiques d'intérêt biologique.

D'autre part, le potentiel d'ionisation des électrons du doublet libre des azotes hétérocycliques fournit une mesure du pouvoir « donneur d'électrons » de ce doublet. On peut donc espérer qu'il doit exister, d'une manière générale, une corrélation entre le potentiel d'ionisation du doublet libre de l'azote des bases et la réactivité vis-à-vis de la fixation de réactifs électrophiles sur cet azote. Dans le tableau VIII, les chaleurs expérimentales des réactions d'addition de certains réactifs électrophiles sur les bases pyridiques ([13]) sont comparées avec le potentiel d'ionisation du doublet libre de l'azote de ces bases.

On constate qu'un parallélisme excellent existe effectivement entre la valeur de la chaleur de la réaction et la diminution du potentiel d'ionisation du doublet libre, sauf pour les cas des pyridines *ortho*-méthylées dont le comportement exceptionnel pour les réactifs $\frac{1}{2}(BH_3)_2$, BF_3 et $B(CH_3)_3$ peut être attribué à l'empêchement stérique.

Ajoutons que très récemment, Cook ([14]) a trouvé dans un groupe des composés contenant la fonction $C = O$, une relation empirique entre le potentiel d'ionisation du doublet libre de l'oxygène et la facilité d'établissement de la liaison hydrogène et conclu également que le premier donne une mesure du « pouvoir donneur d'électrons » de ce doublet.

TABLEAU VIII

Base pyridique	Chaleur de réaction (Kcal/mol) avec : CH_3SO_3H	$\left(\frac{1}{2} BH_3\right)_2$	BF_3	$B(CH_3)_3$	Potentiel d'ionisation calculé (e.v.)
—	—		—	—	—
Pyridine	17,13	17,91	24,2	15,27	9,76
Méthyl-2-pyridine	18,34	17,16	22,5	9,95	9,65
Méthyl-3-pyridine	17,81	18,15	24,5	15,60	9,68
Méthyl-4-pyridine	18,40	18,45	24,7	15,89	9,63
Diméthyl-2,6-pyridine	19,51	16,34	17,5	0	9,55

calculé du doublet libre de l'azote et la basicité, corrélation d'autant plus satisfaisante que le procédé utilisé pour le calcul des charges est très approximatif et qu'une simple additivité d'effets a été admise pour les acridines diaminées. De toute façon la corrélation présentée ici est nettement plus satisfaisante que celle que l'on peut établir entre la basi-

***

Ce travail a bénéficié d'une subvention du Public

Health Service des États Unis auquel nous exprimons nos plus vifs remerciements.

BIBLIOGRAPHIE

(1) I. Omura, H. Baba, K. Higasi et Y. Kanaoka. — *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1957, **30**, 633.

(2) R. McWeeny et T. E. Peacock. — *Proc. Phys. Soc.*, 1957, A **70**, 41.

(3) A. Pullman, B. Pullman et G. Berthier. — *C.R.*, 1956, **243**, 380;
A. Pullman et B. Pullman. — *C.R.*, 1958, **246**, 611, 1613; *Bull. Soc. chim.*, 1958, 766., 973.

(4) C. C. J. Roothaan. — *Rewievs of Modern Physics*, 1951, **23**, 69.

(5) R. Pariser et R. G. Parr. — *J. Chem. Phys.*, 1953, **21**, 767.

(6) K. Higasi, I. Omura et H. Baba. — *J. Chem. Phys.*, 1956, **24**, 623;
K. Higasi, I.Omura et T. Tsuchiya. — *Tables of Ionisation Potentials of Molecules and Radicals*, Monograph Series of the Research Institute of App. Elec. Hokkaido Univ., **4**, 1954-7, Appendix.

(7) Voir à ce sujet p. ex. B. Pullman et A. Pullman, *Les théories électroniques de la chimie organique*, Masson, éd. Paris, 1952, p. 328.

(8) T. Nakajima et A. Pullman. — *C.R.*, 1958, **246**, 1047.

(9) E. C. Brown, D. H. McDaniel et O. Häfliger dans E. A. Braude et F. C. Nachod. — *Determination of Organic Structures by Physical Methods*, Academic Press, New-York, 1955, p. 594 et p. 597.

(10) A. Albert, R. J. Goldacre et J. Phillips. — *J. Chem. Soc.*, 1948, p. 2240.
Albert, Rubbo, Goldacre, Davy et Stone.— *British J. Exp. Pathology*, 1945, **26**, 160.

(11) D. P. Craig et L. N. Short. — *J. Chem. Soc.*, 1945, p. 419;
N. H. Turnbull. — *J. Chem. Soc.*, 1945, p. 441.

(12) H. C. Longuet-Higgins. — *J. Chem. Phys.*, 1950, **18**, 275.

(13) H. C. Brown, D. H. McDaniel et O. Häfliger dans E. A. Braude et F. C. Nachod. — *Determination of Organic Structures by Physical Methods*, Acad. Press, N.-Y., 1955, p. 634.

(14) D. Cook. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1957, **80**, 49.

N° 57. — COMPORTEMENT EN SOLUTION DES PARTICULES D'ACIDE DÉSOXYRIBONUCLÉIQUE

III. — Action de divers facteurs physiques. Discussion générale des résultats,

par E. BARBU et M. JOLY

[*Institut Pasteur, Paris.*]

(Manuscrit reçu le 2.7.58.*)*

SOMMAIRE

On étudie, par mesure de la biréfringence d'écoulement et de la viscosité des solutions diluées, les modifications subies par les particules d'ADN lors de la dénaturation par chauffage, par acidification et par alcalinisation, ainsi que les modifications provoquées par l'application de très fortes pressions hydrostatiques et par celle de gradients de vitesse très élevés. On montre que dans de nombreux cas les modifications des particules sont, en première approximation, des phénomènes de tout ou rien. En règle générale, ce sont les particules initialement les plus petites qui sont les plus sensibles à ces divers traitements.

On rappelle les principales difficultés qui se présentent lorsqu'on veut, à partir des mesures physiques effectuées sur des solutions, obtenir des indications précises sur la forme et les dimensions des particules d'ADN, et on met l'accent sur la notion de systèmes d'équivalence. On propose des représentations schématiques des particules (en écheveaux et en réseaux très dissymétriques) dont on discute la compatibilité avec les propriétés observées. On signale un certain nombre de faits dont l'interprétation quantitative n'est pas encore trouvée.

Introduction.

Nous avons étudié dans une publication précédente [1], les variations de la biréfringence d'écoulement et de la viscosité des solutions dans NaCl M de l'acide desoxyribonucléique (ADN) de thymus de veau en fonction de la concentration. Nous avons montré, en particulier [2, 3] que les différentes fractions d'ADN obtenues par le gonflement et la dissolution progressive des gels d'ADN préparés par précipitation par l'alcool peuvent être caractérisées par la façon dont varie en fonction de la concentration en ADN l'angle d'extinction mesuré à un gradient de vitesse donné. Les modifications correspondantes des particules d'ADN ont été schématisées en considérant les ellipsoïdes qui leur sont hydrodynamiquement équivalents au point de vue de l'orientation dans un écoulement [4]. Cette équivalence de comportement en ce qui concerne l'effet Maxwell n'implique évidemment pas que les particules d'ADN en solution soient des bâtonnets. D'ailleurs nous avons vu [1] que ce modèle de particules ne permet pas une interprétation satisfaisante de la viscosité des solutions d'ADN tandis qu'il peut en être assez bien rendu compte en assimilant les particules en suspension à des pelotes rigides. Par contre, ce dernier modèle de particules ne permet par de retrouver la très forte anisotropie optique des particules mise en évidence par l'expérience.

Dans le présent travail, nous poursuivons l'étude des mêmes échantillons d'ADN. Dans une première partie, nous examinerons l'action de divers agents physiques sur les solutions d'ADN. Nous considérerons successivement les effets du chauffage, de la compression, des variations de pH et de force ionique, et du traitement mécanique. Les grandeurs mesurées, les notations utilisées et les méthodes de calcul employées pour déterminer des paramètres caractéristiques des particules d'ADN en solution sont celles qui ont été données dans les publications précédentes [4]. Dans une seconde partie nous tenterons d'interpréter l'ensemble des résultats obtenus et de trouver une représentation des particules d'ADN susceptible de rendre compte de la diversité des faits expérimentaux. Nous serons ainsi conduits à discuter les contradictions qui apparaissent fréquemment entre les résultats fournis par les diverses techniques, et cel› nous amènera à nous interroger sur la validité, dans le cas des solutions d'ADN, des différentes méthodes d'étude utilisées, et à confronter les points de vue des différents auteurs.

Action de divers facteurs physiques.

A. — *Chauffage.*

Au cours des dernières années, la dénaturation thermique de l'ADN a été l'objet d'assez nombreuses recherches. L'élévation de température provoque de nombreux changements irréversibles dans les propriétés des solutions d'ADN. Une différence d'aspect a même été signalée entre les précipités par l'alcool obtenus avec des échantillons d'ADN avant et après chauffage [5], le premier étant fibreux et le second floconneux. Dès les premières recherches une analogie a été montrée entre l'action du chauffage et celle du traitement par les acides ou les bases [6], en particulier le fait qu'après chauffage les courbes de titrage électrométrique, direct et en retour, coïncident alors que la courbe de titrage direct des solutions d'ADN natif est nettement distincte de la première courbe en retour [7]. Par contre, le chauffage même prolongé à 100 °C dans l'eau distillée ne provoque pas de changement significatif du pH de la solution d'ADN [8]. La dispersion du pouvoir rotatoire est fortement modifiée par élévation de température [9]; la longueur d'onde caractéristique diminue puis, au cours du temps et à froid, elle augmente à nouveau lentement et dépasse même très largement la valeur initiale. Le chauffage entraîne aussi, dans le cas d'échantillons de poids moléculaire élevé, une modification du spectre d'absorption infra-rouge [10, 11] caractérisée par un accroissement de longueur d'onde des bandes d'absorption dont l'interprétation demeure difficile [11]. Un des effets du chauffage est l'augmentation de l'absorption dans l'ultraviolet, sans changement de longueur d'onde [8, 12 à 15], augmentation qui semble se faire par paliers lorsque la température croît [16, 17]. La manifestation la plus spectaculaire de la dénaturation thermique est la chute considérable de la viscosité des solutions chauffées chute d'autant plus rapide que la température est plus élevée [5, 8, 14 à 16, 18, 19]. La chute de viscosité ne se produit qu'au-delà d'une température seuil, la température critique de dénaturation. Le coefficient thermique du phénomène est très grand [5, 17], la vitesse de variation de la viscosité étant à peu près multipliée par 6 pour une élévation de température de 10 °C et il y correspond des valeurs élevées de l'énergie et de l'entropie d'activation [15]. Ces valeurs, ainsi d'ailleurs que la température critique de dénaturation, dépendent beaucoup de l'échantillon d'ADN étudié [15 à 17, 20]. La température critique dépend en outre grandement de la force ionique du milieu [17, 20, 21] et même de la nature des sels [20]. Lorsque les solutions chauffées sont suffisamment concentrées, on observe, après chauffage, une lente remontée de la viscosité [5] et même, dans certains cas, apparition de thixotropie [22].

Les mesures de diffusion de la lumière montrent que la diminution de viscosité est accompagnée d'une très notable décroissance du rayon de giration des particules en solution [15, 21, 23]. Ces mêmes mesures indiquent que pour les concentrations en ADN suffisamment faibles, les durées de chauffage suffisamment courtes et la force ionique suffisamment élevée, la dénaturation n'entraîne pas de changement de poids moléculaire [15, 21, 23] malgré la forte diminution de volume des particules. Par contre, aux faibles forces ioniques [21] la dénaturation thermique est accompagnée d'une diminution sensible de poids moléculaire. En ce qui concerne les variations des constantes de sédimentation, les conclusions sont moins nettes et il y a souvent désaccord entre les différents auteurs [5, 15, 18, 19, 23, 24]. Toutefois, il semble que d'une façon générale le chauffage provoque un étalement de la distribution des constantes de sédimentation, soit sans entraîner de variation de leur valeur moyenne, soit accompagnée d'une légère diminution de celle-ci [18, 19]. Ainsi que nous le verrons plus loin, l'interprétation de ces faits, en ce qui concerne leur relation avec les poids moléculaires, soulève de nombreuses difficultés.

En 1955 nous avons confirmé [2] certains des résultats précédents au moyen de mesures de biréfringence d'écoulement. En déterminant les dimensions des ellipsoïdes hydrodynamiquement équivalents [4] nous avons retrouvé, en particulier, que le chauffage des solutions d'ADN provoque une diminution de la taille des particules et un accroissement de leur polydispersion, ces deux effets étant d'autant plus marqués que la durée de chauffage est plus longue et la température plus élevée. Il ressortait aussi de nos déterminations que, même en présence de NaCl M, la température critique de dénaturation s'abaisse considérablement lorsque les solutions chauffées sont très diluées, tout au moins pour certaines fractions d'ADN spécialement peu stables et pour lesquelles l_f décroît rapidement lorsque la concentration tend vers zéro [1, 3]. C'est ainsi qu'avec l'échantillon 1. III dilué au bout de 15 jours dans un tampon phosphate de pH 6,8, et pour lequel $l_f = 2\,750$ Å lorsque $c = 1{,}8.10^{-5}$ g/ml, et $l_f = 7\,100$ Å lorsque $c = 1{,}8\ 10^{-4}$ g/ml, les températures critiques sont respectivement 27 °C et 40 °C.

Au cours des dernières années, divers auteurs ont poursuivi l'étude de la dénaturation thermique. Ces travaux ont permis de préciser les résultats anciens, et surtout d'arriver à une représentation satisfaisante du phénomène de dénaturation de l'ADN en le distinguant de la dégradation. Les mesures de viscosité et d'absorption montrent que cette dernière est généralement bloquée par NaCl M alors qu'elle peut être considérable dans l'eau distillée [25]. Il est à noter que l'accroissement d'absorption dans l'ultraviolet lors du chauffage est surtout marqué aux pH voisins de la neutralité [26]. D'ailleurs, l'étude systématique du titrage électrométrique [26 à 28] a montré qu'en ce qui concerne la dénaturation il y a additivité des effets de température, de pH et de force ionique. Par exemple, il faut d'autant moins d'acide pour provoquer la dénaturation que la température est plus élevée et la force ionique plus petite. Inversement la dénaturation, pour un échantillon donné d'ADN, se produit pour une température d'autant moins élevée que le pH est plus bas et la force ionique plus faible. Cette sorte d'additivité est confirmée par les études d'absorption dans l'ultraviolet [29]. Par contre, si le chauffage est prolongé suffisamment longtemps, la dégradation avec diminution du poids moléculaire succède à la dénaturation proprement dite [30]. Il subsiste une grande incertitude sur les valeurs de l'énergie libre d'activation. En effet, les valeurs publiées (E de 20 à 325 Kcal, S de 150 à 350) dépendent, non seulement des échantillons d'ADN, mais aussi de la méthode de détermination [15, 25, 27, 30]. De plus, la question se pose de savoir si ces valeurs doivent être rapportées à l'ensemble de la molécule d'ADN ou à des régions seulement de cette molécule [30]. Par contre, il ne semble plus y avoir de doute sur la nature de la dénaturation de l'ADN : changement de structure sans changement de poids moléculaire caractérisé par la destruction irréversible, sans dépolymérisation, d'une structure secondaire, et ayant l'allure d'une transition de type coopératif [31, 32]. Il y correspond un affaissement sur elles-mêmes des molécules dénaturées, qui est rendu possible par la rupture des ponts H qui relient les bases des nucléotides et assurent la solidarité des deux chaînes de la structure généralement admise. Ces ruptures doivent s'effectuer selon des séquences assez longues (de l'ordre d'une trentaine de paires) pour concéder aux molécules une flexibilité suffisante [31]. Ce passage de l'état de filaments rigides à celui de pelotes amorphes,

qui était déduit principalement des résultats de diffusion de la lumière et de viscosité, a été récemment confirmé de manière directe par microsopie électronique ([33]). Il reste encore à savoir si, dans le cas d'une solution dont la dénaturation n'est pas totale, on est en présence de molécules partiellement dénaturées ou d'un mélange de molécules complètement dénaturées et de molécules intactes ([30]). La microscopie électronique semble plutôt en faveur d'un phénomène de tout ou rien ([33]).

Les recherches que nous avons poursuivies dans ce domaine au moyen de mesures de biréfringence d'écoulement et de viscosité nous ont permis de confirmer plusieurs des résultats précédents et d'apporter quelques précisions supplémentaires sur certains points. Les échantillons d'ADN que nous allons considérer (fractions 2 VII et 2 VIII) sont relativement stables à chaud, contrairement à ceux que nous avions étudiés antérieurement ([2]) et dont nous avons rappelé plus haut le comportement.

La figure 1, relative à une solution dont la température critique de dénaturation est voisine de

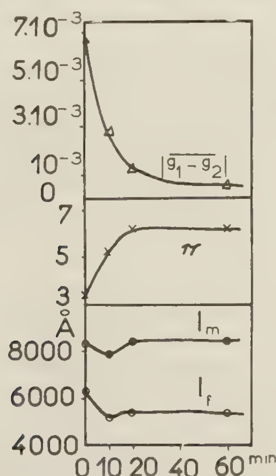


Fig. 1. — *Action de la durée de chauffage.*

Échantillon 2 VIII; $c = 110/\gamma$ml; pH = 6,8; chauffé à 100 °C dans NaCl M/10 + Citrate M/1 000.

95 °C, donne un exemple de l'effet de la durée du chauffage sur les différents paramètres qui caractérisent les ellipsoïdes équivalents aux particules d'ADN en ce qui concerne l'orientation dans un écoulement laminaire. Si on admet que, pour les solutions diluées, les molécules dénaturées n'interviennent pratiquement plus dans le phénomène de biréfringence d'écoulement, de la même manière qu'on suppose d'ordinaire leur rôle négligeable en ce qui concerne la viscosité, les résultats expérimentaux peuvent s'interpréter de la façon suivante. La faible diminution de l_f (longueur la plus fréquente des ellipsoïdes équivalents), accompagnée d'une augmentation sensible de π (taux de polydispersion) et d'une rapide décroissance de $|\overline{G_1 - G_2}|$ (terme optique), suggère que la dénaturation thermique est un phénomène de tout ou rien à l'échelle moléculaire. De plus, la quasi-invariance de l_m (longueur des ellipsoïdes équivalents les plus grands) semble indiquer que ce sont les particules initialement les plus petites qui sont dénaturées le plus facilement, ou tout au moins les premières.

Les effets de la température de chauffage sont résumés dans le tableau I. Il résulte des variations du rapport $(\overline{G_1 - G_2})_T : (\overline{G_1 - G_2})_{21 °C}$ que, à force ionique constante, la température critique de dénaturation s'élève légèrement lorsque la concentration en ADN augmente, et que, d'autre part, la vitesse de dénaturation est d'autant plus grande que la concentration est plus petite. Ces résultats sont confirmés par les mesures de viscosité. En effet, avec les solutions de l'échantillon 2 VII chauffées 10 mn à 100 °C dans NaCl M + Citrate M/100 à pH 6,8, on a pour c = 3,5, 14, et 70 γ/ml, $(\eta sp)_{100°} : (\eta sp)_{22°5}$ respectivement égal à 0,25, 0,35, et 0,55. Il ressort en outre du tableau I que le chauffage à température élevée peut provoquer des agrégations secondaires.

En ce qui concerne l'évolution au cours du temps des solutions maintenues à température ordinaire après chauffage, certaines particularités sont à signaler. Avec des solutions de l'échantillon 2.VIII, chauffées 20 mn à 100 °C à une concentration de 1,1 × 10^{-4} g/ml dans NaCl M + Citrate M/100 à pH 6,8, puis conservées à 4 °C, on ne constate aucun changement

TABLEAU I

Effet de la température de chauffage à différentes concentrations.

(Échantillon 2.VII, chauffé 10 min. dans NaCl M + Citrate M/100 pH 6, 8).

c (γ/ml)	T =	80 °C	90 °C	100 °C
3,5	$\frac{(\overline{G_1 - G_2})_T}{(\overline{G_1 - G_2})_{21 °C}}$ =	0,95	0,8	0,25
14		1	1,1	0,45
70		1,1	1	0,6
280		1,1	1,2	
3,5	$\frac{(l_f)_T}{(l_f)_{21 °C}}$ =	1,1	1	1,35
14		0,85	0,8	1,1
70		1,2	1,2	1,7
280		0,9	0,7	
3,5	$\frac{(l_m)_T}{(l_m)_{21 °C}}$ =	1	1,05	1,55
14		0,95	1	1,35
70		1,05	1,1	1,3
280		1,15	0,85	
3,5	$\frac{\pi_T}{\pi_{21 °C}}$ =	0,8	1,2	2,7
14		1,25	1,55	2,25
70		0,75	0,85	0,55
280		2	1,2	

notable des propriétés rhéooptiques pendant les premières 24 heures (le taux de dénaturation reste de l'ordre de 0,45). Par contre, si l'on conserve très longtemps les solutions partiellement dénaturées, on peut observer des comportements assez irréguliers et non reproductibles. Il se produit en général une lente diminution de la longueur des ellipsoïdes équivalents pouvant atteindre de 30 à 40 % au bout de 30 jours, alors qu'à la même concentration les solutions non chauffées sont stables. Parfois, cette modification des particules est accompagnée d'un accroissement notable du taux de dénaturation qui peut se trouver multiplié par 2,5 au bout de 8 jours. Un comportement analogue a été observé avec l'échantillon 2.VII chauffé 10 mn à 80 °C dans NaCl M + citrate M/100 à pH 6,8, soit à une concentration de $1,4 \times 10^{-5}$ g/ml (accroissement du taux de dénaturation de 37 % en 4 jours) soit à une concentration de $2,8\ 10^{-4}$ g/ml puis dilution à $3,5\ 10^{-6}$ g/ml (accroissement du taux de dénaturation de 59 % en 8 jours). Il semble donc que dans le cas de la dénaturation partielle certaines molécules, qui n'ont pas été dénaturées avec affaissement des chaînes sur elles-mêmes au moment du chauffage, sont toutefois suffisamment détériorées, probablement par rupture irréversible de ponts H intramoléculaires, pour être susceptibles de se dénaturer ensuite dès la température ordinaire. Ce phénomène peut sans doute être rapproché du fait qu'en amenant les solutions à des pH ne provoquant pas la dénaturation, mais toutefois suffisamment éloignés de la neutralité, on abaisse notablement la température critique de dénaturation.

Cette instabilité des solutions ayant été chauffées se manifeste également lors de la dilution après chauffage. Nous avons déjà signalé dans une publication précédente [2] qu'avec les fractions très thermolabiles (l'échantillon 1.III par exemple) la dilution après chauffage fait apparaître des particules extrêmement petites. Dans le cas des fractions de stabilité normale, la dilution après chauffage accroît assez fortement le taux de dénaturation et conduit à des valeurs de celui-ci supérieures à celles atteintes par le chauffage direct à la même concentration. C'est ainsi qu'avec l'échantillon 2.VII chauffé à pH 6,8 dans NaCl M + Citrate M/100 on a les résultats résumés dans le tableau II. Pareillement, pour l'échantillon 2.VIII, après 1 heure à 100 °C dans NaCl M + citrate M/100 à pH 6,8, le taux de dénaturation pour une concentration de 55 γ/ml est de 20 % moins élevé lorsque le chauffage est effectué directement que lorsqu'il est effectué sur une solution de concentration double qui est ultérieurement diluée. Avec l'échantillon $2.XI_3$, une solution de 90 γ/ml chauffée 10 mn à 80 °C dans NaCl M + citrate M/100 présente un taux de dénaturation de 0,1; la dilution à 45 γ/ml de cette solution préalablement chauffée le fait passer à 0,3, et la dilution à 10 γ/ml à 0,4. Ces faits peuvent vraisemblablement s'interpréter d'une façon analogue à l'évolution après chauffage, en supposant que l'élévation de température à concentration élevée provoque une détérioration de certaines particules qui a pour conséquence de les rendre instables aux faibles concentrations; elles s'affaissent alors sur elles-mêmes en formant des pelotes quasi globulaires. La question se pose d'ailleurs de savoir si cette modification des particules ne s'accompagne pas dans certains cas, du moins pour certaines, d'une dégradation proprement dite par dissociation en particules de poids moléculaire plus petit.

B. — Compression.

L'utilisation des fortes pressions hydrostatiques pour extraire l'ADN des phages D_4 de *Salmonella enteritidis* [34] nous a conduit à examiner l'effet de la compression sur les solutions diluées d'ADN. L'appareil employé pour comprimer les solutions est celui de Basset [35]. Toutes les solutions étudiées ont été faites dans NaCl M en présence de tampon phosphate M/50 dans le cas de l'échantillon 1.VI

TABLEAU II

Effet de la dilution après chauffage.
(Échantillon 2. VII chauffé 10 mn. dans Nacl M + Citate M/100 pH 6,8).

		Taux de Dénaturation. Chauffage direct à chaque concentration.				Dilution d'une solution chauffée étant à 280 γ/ml		
c(γ/ml) =		280	70	14	3,5	70	14	3,5
T(°C) =	80	0	0	0	0,05	0	0	0,1
	90	0	0	0	0,2	0,1	0,35	0,55
	100	0,3	0,4	0,55	0,75	0,7	0,65	0,85
			(0,45)	(0,65)	(0,75)	(0,8)	(0,8)	(0,8)

Les valeurs du taux de dénaturation sont déterminées, soit par biréfringence d'écoulement : $\tau = 1 - \frac{(G_1 - G_2)_T}{(G_1 - G_2)_{21°C}}$, soit (valeurs entre parenthèses) par viscosité $\tau = 1 - \frac{(\eta_{sp})_T}{(\eta_{sp})_{21\ °C}}$.

et de citrate M/100 pour l'échantillon 2.VIII. Toutes les compressions ont été effectuées à 37 °C et les mesures de biréfringence d'écoulement et de viscosité à température ordinaire, après décompression. D'une manière générale, la compression modifie beaucoup moins que le chauffage les paramètres des ellipsoïdes équivalents, mais d'une manière plus difficile à interpréter.

La concentration en ADN au moment de la compression influe relativement peu sur les résultats, du moins lorsqu'elle n'est pas trop faible. C'est ainsi que pour l'échantillon 2.VIII comprimé 30 mn à 8 000 kg/cm², lorsque les mesures sont effectuées 24 h après décompression, et après dilution à 110 γ/ml, on peut faire les constatations suivantes : selon qu'il s'agit de solutions dont la concentration au moment de la compression est 220 ou 440 γ/ml on trouve des différences respectivement égales à + 8 % pour l_f, + 10 % pour l_m; + 32 % pour π, — 11 % pour $|G_1 - G_2|$ et — 2,5 % pour $|\bar{A}|$; en outre, les ordres de grandeur de ces quantités demeurent assez voisins de ceux trouvés avec des témoins non comprimés. Par contre, si la compression est effectuée à une concentration de 55 γ/ml seulement et les mesures à 27,5 γ/ml, on observe une diminution considérable du terme optique par rapport au témoin (dans le rapport de 1 à 0,1), ce qui rappelle le comportement lors de la dénaturation thermique. Il se produit en même temps une diminution d'environ 15 % de l_f et l_m.

La valeur de la concentration au moment de la compression influe aussi sur l'effet de l'intensité de la pression. La figure 2 en donne des exemples relatifs à l'échantillon 2.VIII comprimé pendant 30 mn. La forme des courbes semble difficile à interpréter sans nouvelles recherches.

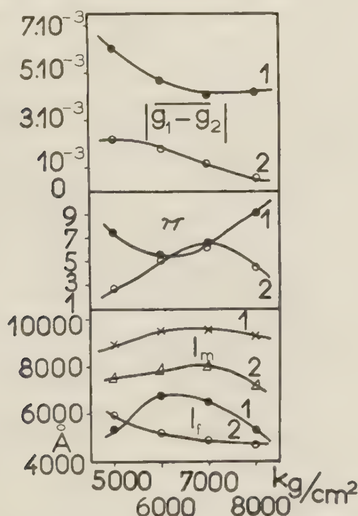


Fig. 2. — *Influence de la pression de compression.*

Échantillon 2 VIII comprimé 30 mn. à 37 °C dans NaCl M + Citrate M/100.

Courbes 1 : concentration à la compression 220 γ/ml; concentration à la mesure 110 γ/ml.

Courbes 2 : concentration à la compression 55 γ/ml; concentration à la mesure 27, 5 γ/ml.

L'évolution au cours du temps, après compression, est caractérisée par une lente augmentation de l_f et une lente diminution de $|G_1 - G_2|$. Par exemple, pour l'évolution d'une solution à 110 γ/ml de l'échantillon 2.VIII obtenue par dilution d'une solution de 440 γ/ml comprimée 30 mn à 8 000 kg/cm² on observe pour t = 30 mn, 2 h, 20 h et 4 j, l_f = 4 600 Å, 5 600 Å, 5 700 Å et 6 150 Å et $G_1 - G_2 = -4{,}4.10^{-3}$, $-3{,}9.10^{-3}$, $-3{,}6.10^{-3}$ et $-3{,}8.10^{-3}$. Pour le témoin non comprimé, on a l_f = 5500 Å et $|G_1 - G_2| = 5{,}55.10^{-3}$.

La dilution après compression présente les mêmes anomalies, en ce qui concerne les variations de l_f et de $\bar{A}$, que dans le cas de l'ADN du phage D_4 [34], et il n'y en a pas jusqu'à présent d'interprétation satisfaisante. Par contre, la variation de la viscosité n'offre pas de singularité notable. La figure 3 relative à l'échantillon 1.VII, avant et après une compression de 15 mn à 24 °C sous 8 000 kg/cm², en donne un exemple.

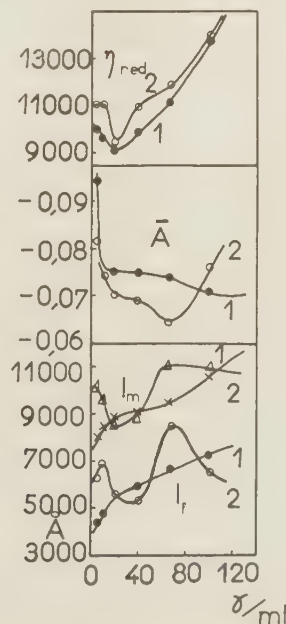


Fig. 3. — *Dilution après compression.*

Échantillon 1. VI dans NaCl M + phosphates M/50, pH 6,8.
Courbes 1 : avant compression. Courbes 2 : après 15 min. de compression d'une solution de 200 γ/ml à 24 °C sous 8 000 Kg/cm².

C. — pH.

La dénaturation de l'ADN par acidification ou alcalinisation a fait l'objet de nombreuses recherches. Un des phénomènes

les plus marquants est, lorsque les valeurs critiques du pH ont été atteintes, la différence entre les courbes de titrage direct et les courbes de titrage en retour [27, 36 à 41]. Lors du titrage direct du côté acide, il y a moins d'ions H^+ fixés par l'ADN que lors du titrage en retour pour une même valeur de pH supérieure à 3. Les courbes de titrage direct sont évidemment irréversibles tandis que celles de titrage en retour sont réversibles, tout au moins dans un large domaine de pH. En effet, certains auteurs [40 à 42] ont signalé la non coïncidence des courbes en retour à partir de pH 2 et de pH 12, alors que d'autres [27, 37, 39] ont montré qu'un contrôle strict de la force ionique et de l'uniformité du pH permet d'obtenir des courbes parfaitement superposables. La comparaison des spectres d'absorption dans l'ultraviolet obtenus aux différents pH montre des anomalies analogues à celles du titrage en ce qui concerne la réversibilité à partir des mêmes valeurs critiques du pH. Lorsqu'on s'éloigne de la neutralité, il y a une forte augmentation de l'absorption [7, 16, 26, 40 43] et, en outre, un changement de forme du spectre [29]. Les courbes directes et en retour sont différentes. Vers les pH alcalins on observe aussi une modification du spectre infra rouge [11, 14] en ce qui concerne les bandes NH. La mobilité électrophorétique augmente avec le pH [41]. L'acidification ou l'alcalinisation fait apparaître de l'hétérogénéité à l'ultracentrifugation [45]; elle déplace de 180 à 250 mμ la longueur d'onde caractéristique de la dispersion rotatoire [9] et fait disparaître le dichroïsme.

Toutes les modifications précédentes sont accompagnées, à partir des mêmes valeurs critiques du pH, d'une chute relativement brusque de la viscosité [15, 46 à 48] avec, pour les concentrations élevées, apparition de thixotropie par retour à la neutralité [22]. On constate aussi, par diffusion de la lumière, une importante diminution du rayon de giration des particules sans changement appréciable du poids moléculaire [15, 23, 48, 49], d'où une diminution considérable du volume moléculaire [49]; celui-ci est à peu près divisé par 12 lorsque le pH passe de 6,5 à 2,6. On constate donc que les manifestations de la dénaturation par changement de pH sont analogues à celles de la dénaturation thermique. Il y a d'ailleurs additivité des deux effets lorsqu'ils sont simultanés[28] et, de plus, les énergies et entropies de dénaturation sont du même ordre dans les deux cas [32]. Il n'est donc pas surprenant que les deux phénomènes soient interprétés de la même façon, par la rupture de ponts H entre les bases des nucleotides [27, 28, 36, 37, 40, 44]. Il a pu être précisé que les liaisons H rompues lors de la dénaturation sont celles comprises entre les groupes 1 : 6 amino et — NH.CO —, et que seul le titrage de la guanine intervient dans la dénaturation irréversible [39, 40]. Les limites de stabilité pour l'action des variations de pH dépendent évidemment de la nature de l'ADN étudié [22]. Dans le cas d'une action prolongée ou violente, la dénaturation est suivie d'une dégradation ultérieure avec diminution du poids moléculaire provenant de l'hydrolyse des liaisons ester-phosphoriques et du clivage des liaisons N-glycosidiques, et dont la vitesse dépend des conditions de température et de force ionique [37, 40, 50].

Nous avons tenté de voir si l'étude de la biréfringence d'écoulement des solutions d'ADN peut apporter de nouveaux renseignements sur la dénaturation par changement de pH. Plusieurs indications ont déjà été données. Dès 1947 il a été signalé [47] que dans NaCl 0,01 M la biréfringence d'écoulement d'une solution concentrée d'ADN (2,4 mg/ml) diminue de part et d'autre de la neutralité. Ultérieurement [48] il a été montré que lorsque le pH d'une solution de concentration moyenne (30 à 100 γ/ml) passe de 6,5 à 2,6 dans NaCl 0,2 M, l'augmentation de la constante de diffusion de rotation apparente correspond approximativement à une diminution de moitié de la longueur des particules tandis que l'intensité de la biréfringence d'écoulement devient 50 fois plus petite. De même, dans K Cl 0,1M la biréfringence d'écoulement indique que par passage du pH de 7 à 2 la longueur des particules devient 10 fois plus petite [51]. Comme pour les courbes de titrage et d'absorption UV, les variations de l'angle d'extinction et de la biréfringence en fonction du pH sont irréversibles; les courbes directes et en retour sont très différentes les unes des autres [38, 41].

Il y a quelques années, nous avons confirmé [2] que même avec des solutions diluées (18 γ/ml) d'un échantillon peu stable tel que 1.III, aussi bien dans NaCl M que dans NaCl M/10 ou M/100, les dimensions, la polydispersion et l'anisotropie propre des particules restent pratiquement constantes entre pH 3,2 et pH 10,8 tandis qu'il y a une brusque diminution de la taille des particules au-dessous de pH 3,2 et au-dessus de pH 10,8 lorsque la force ionique est 0,01.

Nous avons repris l'action de l'acide chlorhydrique sur des échantillons de stabilité normale tels que 2.IX et à concentration relativement élevée (130 γ/ml) dans NaCl 0,1 M. En plus des paramètres des ellipsoïdes équivalents, nous avons déterminé le taux de dénaturation τ à partir des termes optiques :

$$\tau = 1 - \frac{(\overline{G_1 - G_2})_{pH}}{(\overline{G_1 - G_2})_{6,8}}$$

Le tableau III donne un exemple des résultats obtenus. Il a été signalé, d'après les mesures d'absorption, que la durée de séjour en milieu acide, tout au moins jusqu'à 24 h, est sans influence [17]. Par contre, la biréfringence d'écoulement permet de mettre en évidence une lente évolution. C'est ainsi qu'avec le même échantillon que précédemment, on a, à pH 2,1 l_f = 4 750 Å au bout de 15 mn et l_f = 4 400 Å au bout de 2 h, tandis que $G_1 - G_2$ passe de $-1,4.10^{-4}$ à -1.10^{-4}; à pH 2,25, l_f = 5 350 Å au bout de 15 mn et 4 700 Å au bout de 75 mn, $G_1 - G_2$ passant de $-1,6.10^{-4}$ à $-1,05.10^{-4}$; à pH 2,75, l_f = 5 800 Å au bout de 15 mn et 4 250 Å au bout de 1 h 30. Dans le cas d'une action prolongée de l'acide à des valeurs

TABLEAU III

Action du pH.

(Échantillon 2.IX; c = 130 γ/ml; NaCl 0,1 M; $\overline{G_1 - G_2} = -5,15.10^{-3}$ et $\overline{A} = -0,0675$ à pH 6,8)

pH	2,1	2,25	2,75	3,2	3,25	3,3	3,7	3,9 ... 6,8
l_f(Å) =	4750	5350	5800	5700	5700	6550	6700	6800 ... 7900
l_m(Å) =	7200	8750	9350	9200	9950	9700	9400	9550 ... 9300
π =	4,15	5,75	7,35	8,85	9,65	8,15	8	6,35 ... 2,6
τ =	0,98	0,97	0,82	0,61	0,54	0,53	0,27	0,25 ... 0

pas trop faibles du pH, on observe une décroissance lente mais continue de l_f et l_m; par contre $\overline{G_1 - G_2}$, ou bien croît lentement, ou bien passe par un minimum, ainsi qu'on le constate sur les exemples du tableau IV. On peut se demander si cet accroissement du terme optique est dû à des agrégations secondaires au hasard de certaines des molécules dénaturées, ou s'il correspond à la dégradation qui se superpose à la dénaturation. En effet, dans le cas d'échantillons peu stables tels que 1.III à faible force ionique (NaCl M/100) et faible concentration (18 γ/ml) on observe au bout d'une heure une chute considérable de l_f et l_m accompagnée d'un accroissement très notable de $|\overline{G_1 - G_2}|$ ainsi qu'on le constate sur le tableau V.

TABLEAU IV

Évolution au cours du temps en milieu acide.

(Échantillon 2.IX; c = 130 γ/ml; NaCl 0,1 M; $\overline{G_1 - G_2}$ = — 5,25.10⁻³ et $\overline{A}$ = — 0,0675 à pH 6,8).

pH 3,2	t =	15 mn.	5h 30	24 h.	3 j.	5 j
	l_f(Å) =	5700	5600	5500	5400	5050
	l_m(Å) =	9200	9000	8950	8850	8700
	$(\overline{G_1 - G_2}).10^3$ =	— 2,4	— 2,55	— 2,9	— 2,95	— 3,2
pH 3,25	t =	15 mn.	18 h.	3 j.		
	l_f(Å) =	5700	5450	5100		
	l_m(Å) =	9950	8600	8500		
	$(\overline{G_1 - G_2}).10^3$ =	— 2	— 1,8	— 2,95		
pH 3,7	t =	15 mn.	5 h 15	24 h.	3 j.	5 j.
	l_f(Å) =	5700	5250	5200	4500	4350
	l_m(Å) =	9400	9400	8400	8300	7850
	$(\overline{G_1 - G_2}).10^3$ =	— 3,85	— 3,75	— 2,15	— 2,25	— 3,25

Dans la limite de précision des mesures la neutralisation après traitement acide n'entraîne pas de changements appréciables des paramètres des ellipsoïdes équivalents.

L'étude de l'action de la soude a été effectuée principalement sur l'échantillon 2.VIII à l'aide de solutions de 110 γ/ml dans NaCl 0,1 M. La figure 4 en donne un exemple. L'absorption dans l'ultraviolet ne permet pas de déceler de variation au cours du temps ([43]). Par biréfringence d'écoulement, on constate, en règle générale, après la chute brusque initiale d'intensité, une lente décroissance de $|\overline{G_1 - G_2}|$, mais jamais de remontée comme en milieu acide. Par contre, on observe assez fréquemment un faible accroissement de l_f dû probablement à des agréga-

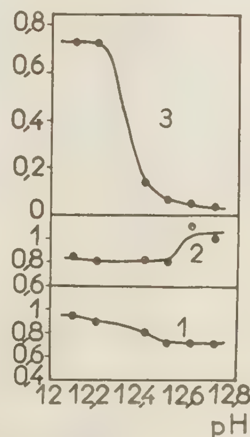


Fig. 4. — *Action des* pH *alcalins.*

Échantillon 2 VIII dans NaCl 0,1 M; c = 110 γ/ml. Mesures après 10 min. de contact.

1. $(l_f)_{pH} : (l_f)_{6.8}$ 2. $(l_m)_{pH} : (l_m)_{6.8}$

3. $(G_1 - G_2)_{pH} : (G_1 - G_2)_{6.8}$.

TABLEAU V

Évolution au cours du temps à différents pH.

(Échantillon 1.III; c = 18 γml; NaCl 0,01 M).

t	pH =	3	3,2	6	10,4	10,8
15 mn.	l_f(Å) =	1000	3750	3700	3950	3800
	l_m(Å) =	3400	6800	6750	7050	6850
	$(G_1 - G_2).10^2$ =	— 3,1	— 1,25	— 0,95	— 0,9	— 0,85
1 h.	l_f(Å) =	⩽ 300	900	2750	2750	1450
	l_m(Å) =	⩽ 300	3450	5750	5750	4200
	$(G_1 - G_2).10^2$ =		— 2,45	— 1,05	— 1,15	— 1,95

tions secondaires. Quel que soit le temps au bout duquel on effectue la neutralisation, celle-ci ne fait croître $|\overline{G_1 - G_2}|$ et diminuer l_f que très légèrement (10 % tout au plus). Mais un chauffage même modéré (10 mn à 80 °C) après neutralisation d'une solution maintenue 6 h à pH 12,6 fait tomber $|G_1 - G_2|$ à moins de 1/200 de sa valeur initiale bien que l'échantillon traité ait, à pH 6,8 et pour la concentration considérée, une température critique de dénaturation supérieure à 80 °C.

D. — Force ionique.

On sait, depuis longtemps, que les propriétés des solutions d'ADN, comme de tous les polyélectrolytes, dépendent dans une large mesure de la force ionique. Un des effets les plus étudiés est l'action sur la viscosité. Celle-ci est sensible à l'adjonction de NaCl 10^{-4} M, surtout lorsque la concentration en ADN est assez élevée, et présente une chute rapide jusqu'à 0,01 M; elle demeure ensuite pratiquement constante jusqu'à 0,1 M, présente un léger maximum pour M puis une lente décroissance à partir de 2 M jusqu'à la saturation ([47, 52, 55]). Cet effet de sel est irréversible pour les forces ioniques très faibles; il le demeure partiellement pour les forces ioniques moyennes dans le cas des échantillons de viscosité intrinsèque élevée ([20]). Avec certains sels tels que LiBr, il n'y a aucune réversibilité ([52]). Il semble bien établi que la viscosité intrinsèque soit indépendante de la force ionique ([53, 54]). D'autre part, les variations de la viscosité réduite $\left(\eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{c} \right)$ en fonction du gradient de vitesse s'atténuent lorsque la force ionique augmente ([52, 55]). Il a été souvent signalé qu'à force ionique élevée η_{red} demeure constante dans un domaine de concentration relativement large ([52, 54, 56]). Nous avons montré qu'avec de nombreux échantillons, il n'en est pas ainsi ([1, 3, 57]).

Les propriétés électrochimiques sont évidemment influencées par la force ionique par suite de la compétition entre les ions métalliques et les ions hydrogène ([17]). Les pK des bases diminuent lorsque la force ionique augmente ([41, 58]). Pour une quantité donnée de base ou d'acide, le pH est d'autant plus bas que la force ionique est plus élevée, c'est-à-dire qu'un pH donné s'obtient avec d'autant moins d'acide ou d'autant plus de base que la force ionique est plus grande ([39, 58]). La différence entre les courbes de titrage direct et en retour subsiste à force ionique élevée; les courbes sont déplacées mais restent parallèles ([26, 36, 39]). La mobilité électrophorétique augmente lorsque la concentration saline diminue ([41]). L'élévation de la force ionique accroît la résistance à la dénaturation par chauffage ou par variation du pH ([17, 20]). D'ailleurs aux très faibles forces ioniques, il y a dénaturation partielle spontanée à température ordinaire et au voisinage de la neutralité ainsi qu'on le constate par l'accroissement de l'absorption dans l'ultraviolet qui peut atteindre 40 % dans l'eau distillée; il suffit de NaCl 10^{-3} M pour empêcher cette dénaturation ([17, 26, 46]).

Les variations de la diffusion de la lumière, de la biréfringence d'écoulement et du dichroïsme sont en faveur d'une légère diminution des dimensions moléculaires lorsque la force ionique augmente ([41, 46, 49, 59, 60]). Nous avons tenté d'apporter quelques précisions sur ce point par l'étude de la biréfringence d'écoulement des solutions diluées.

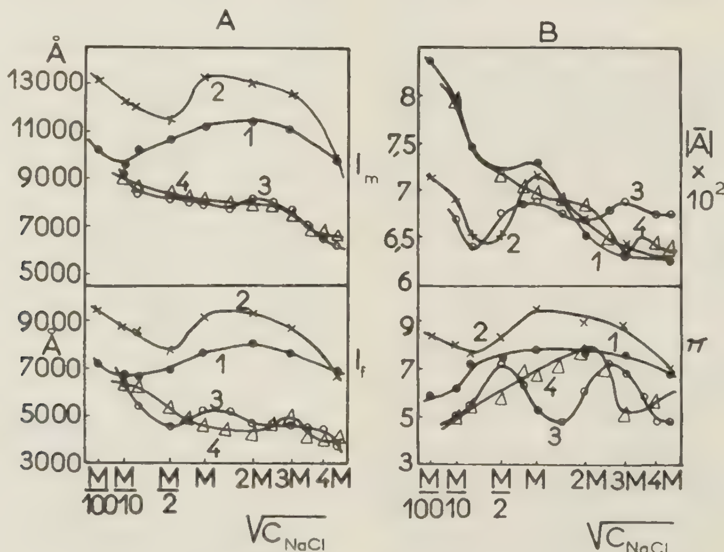


Fig. 5. — *Effet de force ionique.*

A — Longueur des particules les plus fréquentes l_f et les plus grandes l_m.

B — Taux de polydispersion π et anisotropie propre A.

Courbes 1 : Échantillon 1. IV; $c = 19$ γ/ml. Courbes 2 : Échantillon 1. IV$_a$; $c = 20$ γ/ml. Courbes 3 : Échantillon 2X; $c = 55$ γ/ml dans citrate M/100. Courbes 4 : Échantillon 2.X; $c = 55$ γ/ml sans citrate. (c_{NaCl} est exprimée en moles).

Nous avons montré précédemment ([2]) que, pour les fractions de faible stabilité ou d'extraction précoce telles que 1.I$_a$, 1.II, 1.III, la longueur des ellipsoïdes équivalents diminue lorsque la force ionique

augmente, l'amplitude de la variation étant d'autant plus grande que la concentration en ADN est plus petite. Pour les échantillons de stabilité normale, on observe, selon qu'on est en absence ou en présence de sel, une différence notable entre les valeurs des 10,5 % et 6,5 %, et des diminutions de $|\overline{A}|$ de 6 %, 3,5 % et 2,5 %. Mais si on suit dans le détail les variations de l_f en fonction de la force ionique, on constate qu'elles ne sont pas simples, qu'elles sont souvent irrégulières et qu'elles rappellent un peu celles de

TABLEAU VI

Influence de la force ionique sur les courbes de dilution.

(Échantillon 3.VIII; fraction d'extraction précoce : 4 jours; solution mère de 1,07 mg/ml dans NaCl M + Citrate M/100. Dilution au bout de 3 mois).

Solvant	Paramètres des ellipsoïdes équivalents.					
NaCl M	$c(\gamma/ml) =$	6,5	13	25,9	51,8	108,5
	$l_f(Å) =$	5 500	6 650	8 600	9 500	10 100
	$l_m(Å) =$	8 950	10 100	11 300	13 400	14 550
	$\pi =$	7,65	7,35	5,85	7,75	9,1
	$\overline{A} =$	— 0,0705	— 0,0785	— 0,0735	— 0,0745	— 0,073
NaCl M/2	$c(\gamma/ml) =$	7,1	14,2	28,5	57	114
	$l_f(Å) =$	5 600	7 100	8 200	9 450	10 000
	$l_m(Å) =$	9 300	10 600	10 200	13 600	14 000
	$\pi =$	7,95	7,5	3,85	9,85	9,35
	$\overline{A} =$	— 0,0715	— 0,0675	— 0,0695	— 0,0715	— 0,0705
NaCl M/10	$c(\gamma/ml) =$	7,7	15,4	30,8	61,5	123
	$l_f(Å) =$	4 950	5 800	6 300	7 450	9 600
	$l_m(Å) =$	8 850	9 500	9 800	10 250	13 900
	$\pi =$	8,4	7,9	7,35	5,7	10,1
	$\overline{A} =$	— 0,070	— 0,0705	— 0,070	— 0,0675	— 0,069

paramètres des ellipsoïdes équivalents. C'est ainsi qu'avec l'échantillon 1.IV$_d$, lors du passage de H_2O à NaCl M, on a, pour des concentrations en ADN de 5,75, 7,7 et 11,5 γ/ml des diminutions de l_f de 26,5 %, la viscosité [47]. Il apparaît aux forces ioniques moyennes un maximum de l_f dont la position dépend de l'échantillon étudié et du tampon utilisé. Des singularités analogues se retrouvent pour les variations de

TABLEAU VII

Influence de la force ionique sur les courbes de dilution.

Échantillon	Solvant	Paramètres des ellipsoïdes équivalents					
1.IV		$c(\gamma/ml) =$	1,9	6,3	19	63	190
	NaCl M	$l_f(Å) =$	7 700	8 200	7 750	7 000	7 250
		$l_m(Å) =$	11 600	11 550	11 200	10 550	10 650
		$\pi =$	8,95	7,4	7,6	7,75	7,55
		$\overline{A} =$	— 0,149	— 0,091	— 0,074	— 0,0735	— 0,071
	NaCl M/10	$l_f(Å) =$	8 800	7 600	6 700	6 550	10 250
		$l_m(Å) =$	12 800	10 850	9 600	9 600	11 550
		$\pi =$	9,15	6,85	6	6,05	3,15
		$\overline{A} =$	— 0,0905	— 0,0975	— 0,0785	— 0,079	— 0,0745
1.IV$_a$		$c(\gamma/ml) =$	2	6,7	20	67	200
	NaCl M	$l_f(Å) =$	8 700	8 100	7 250	7 150	6 750
		$l_m(Å) =$	11 850	11 500	10 800	10 750	10 450
		$\pi =$	6,85	7,5	7,9	7,9	8,2
		$\overline{A} =$	— 0,14	— 0,085	— 0,075	— 0,0745	— 0,078
	NaCl M/10	$l_f(Å) =$	8 900	9 350	8 700	8 200	9 150
		$l_m(Å) =$	11 250	12 500	12 300	11 850	13 350
		$\pi =$	7,3	6,75	7,95	9,2	9,8
		$\overline{A} =$	— 0,113	— 0,0775	— 0,070	— 0,0735	— 0,073

l'anisotropie et de la polydispersion. La figure 5 en donne des exemples. On voit qu'il est difficile de préciser les règles de variation de l'état des particules en fonction de la force ionique. Tout ce qu'on peut dire est que la forme compliquée des courbes expérimentales suggère que les effets observés sont la superposition de différentes actions ne suivant pas les mêmes lois en fonction de la force ionique. Ceci montre également la nécessité d'opérer à des forces ioniques très bien définies lorsqu'on veut étudier un phénomène quelconque relatif aux solutions diluées d'ADN. Quoi qu'il en soit, l'expérience nous a montré que c'est dans NaCl M que l'on a le maximum de stabilité des solutions et de reproductibilité au cours du temps. C'est pour cette raison que nous avons choisi cette force ionique pour la plupart de nos études.

Nous avons indiqué dans de précédentes publications [1 à 3] que l'allure des courbes de dilution permet de classer les différentes fractions d'ADN. Il était intéressant de voir si la force ionique a un effet sur la forme de ces courbes. Dans le cas de fractions d'extraction précoce pour lesquelles l_f est une fonction croissante de c, les variations de force ionique dans le domaine de stabilité ne modifient en rien ce caractère ainsi qu'on le constate sur l'exemple du tableau VI relatif à un échantillon de dissolution relativement rapide. Dans le cas de fractions d'extraction tardive ne contenant presque uniquement que des particules de très grande taille et caractérisées par une décroissance de l_f lorsque c augmente dans le domaine des concentrations moyennes, cette propriété est conservée lors des changements de force ionique; par contre, l'apparition ou la disparition d'un maximum de l_f aux très grandes dilutions dépend aussi bien de la force ionique que de la nature de l'échantillon et semble difficile à systématiser. Le tableau VII en donne des exemples relatifs aux échantillons 1.IV et 1.IV$_a$. Il est à noter que dans tous les cas où, au cours de la dilution, nous avons fait décroître simultanément les concentrations en ADN et en NaCl, nous avons observé un maximum de l_f pour c de l'ordre de 40 γ/ml et un maximum de |A| pour c de l'ordre de 20 γ/ml. Le tableau VIII en donne des exemples.

E. — Traitement mécanique.

En ce qui concerne l'action des forces mécaniques sur les particules d'ADN, seul l'effet des vibrations de fréquences soniques [5] et ultrasoniques [8, 27, 61 à 63] semble avoir été étudié. Dans les deux cas, l'irradiation ne provoque pas la production de mono ou d'oligonucléotides, et le dosage par la méthode de Dische montre que la quantité de desoxyribose reste inchangée. De même il n'y a pas de modification de l'absorption UV et les produits de dégradation obtenus sont de poids moléculaire élevé et souvent peu polydispersés. Le traitement par les ultra-sons réduit la différence entre les courbes de titrage direct et en retour [61] mais il faut une action très prolongée (de l'ordre de 3 heures) pour que les ponts H soient rompus en grand nombre [8]. La mobilité électrophorétique n'est pas modifiée [63] mais il y a abaissement du pH d'environ une demi-unité [8, 62]. On observe une chute très rapide de la viscosité au début de l'irradiation; la décroissance en est ensuite beaucoup plus lente [5, 61] et la viscosité devient newtonienne [62, 63] tandis que la biréfringence d'écoulement diminue ou même disparaît [62]. Tout se passe comme si on était en présence d'une diminution simultanée de la dissymétrie et de la taille des particules [5]. Il a été vérifié que l'action des ultra-sons n'est pas liée à un effet d'oxydation (62); elle est donc bien d'origine mécanique. L'accroissement du nombre de groupements phosphoryles secondaires, donc la rupture de liaisons internucléotidiques, semble précéder la rupture des ponts hydrogène [8, 27, 61, 62]. Malgré cela, de nombreuses analogies existent entre la dénaturation thermique et la dégradation par les ultra-sons, aussi a-t-on pu se demander si la rupture des ponts H n'est pas due à des échauffements locaux lors de l'irradiation [27].

Nous avons entrepris depuis plusieurs années [2] l'étude directe par biréfringence d'écoulement et par viscosité de l'action des forces de cisaillement sur les particules d'ADN en solution. Nous avons montré, par exemple, que dans le cas d'échantillons dialysés tels que 1.III$_a$ dont les particules sont relativement petites (l_f = 3 500 Å), le fait de soumettre une solution de 210 γ/ml dans NaCl M/10 pendant 10 mn à un écoulement laminaire de gradient de vitesse 5 500 sec^{-1} entraîne une diminution de 10 % de l_m sans changement de $\overline{G_1 - G_2}$. Par contre, si une solution de 50 γ/ml dans NaCl M d'un échantillon tel que 1.IV$_a$ dont les particules sont d'assez grande taille (l_f = 7 500 Å) est soumise 5 mn à un gradient de 5 500 sec^{-1}, l_m varie fort peu mais $|\overline{G_1 - G_2}|$ diminue de 25 %. Dans le cas d'une solution de 110 γ/ml dans NaCl M + citrate M/100 de l'échantillon

TABLEAU VIII

Dilution et variation de force ionique simultanées.

Échantillon	c_{ADN}(γ/ml) =	10	20	40	80
	c_{NaCl} =	0,125 M	0,25 M	0,5 M	1,0 M
2.XI$_2$	l_f(Å) =	4 150	5 050	6 100	5 000
	l_m(Å) =	7 550	8 650	9 350	8 250
	π =	7	7,6	6,8	6,65
	A =	— 0,0635	— 0,0705	— 0,0655	— 0,060
2.XI$_3$	l_f(Å) =	4 600	5 150	5 800	4 750
	l_m(Å) =	7 650	7 500	7 800	8 300
	π =	5,85	4,05	3,5	7,5
	A =	— 0,0605	— 0,071	— 0,065	— 0,064

2.VIII pour lequel l_f = 8 100 A, il suffit d'un séjour de 15 mn à un gradient de vitesse aussi faible que 1 200 sec^{-1} pour que l_m soit réduit de 12,5 % et $|\overline{G_1 - G_2}|$ de 62 %. Ces résultats peuvent probablement être rapprochés de ceux obtenus récemment ([64]) par passage répété d'une solution dans un pulvérisateur, bien que dans ce dernier cas le gradient de vitesse ne soit pas défini. L'absorption dans l'ultraviolet a montré que les ponts H demeurent à peu près intacts lors de ce traitement, tandis que $[\eta]$ est divisé par 5 et le poids moléculaire par 3, et que le rayon de giration est réduit de 30 %.

Il semble donc qu'il y ait surtout rupture de liaisons de covalence ([64]).

Nous avons repris cette question avec des sous-fractions obtenues par sédimentation spontanée à partir de l'échantillon 2.VIII. Le tableau IX donne des exemples du comportement observé. On constate que, d'une manière générale l_m varie assez peu alors que l_f décroît sensiblement et que $|\overline{G_1 - G_2}|$ diminue très notablement sous l'action du cisaillement dans un écoulement laminaire. Comme dans le cas de la dénaturation thermique, tout se passe donc comme si, contrairement à ce qu'on pouvait attendre, ce sont les particules les plus petites de chaque solution qui sont les plus sensibles à l'action des forces mécaniques.

Des résultats analogues sont obtenus lorsque, au lieu d'être soumises à un écoulement laminaire, les solutions sont soumises à un écoulement tourbillonnaire à l'aide d'un turmix (warring blendor), ainsi que nous l'avons montré précédemment ([2]). Nous avons en particulier indiqué qu'il y a très bon accord entre le taux de dégradation τ_Δ déterminé à partir des mesures de l'intensité de la biréfringence et celui t_η déterminé par viscosimètrie, ce dernier, toutefois, étant souvent plus élevé de 10 à 20 %. D'une façon générale, le taux de dégradation est d'autant plus élevé que la concentration de la solution, au moment du traitement mécanique, est plus faible, et que celui-ci est plus intense et plus prolongé. C'est ainsi qu'avec des solutions provenant de l'échantillon 2.XI_3, pour un traitement de 5 mn à 10 000 t/mn on a, comme valeurs moyennes du taux de dégradation, $\tau_\Delta = 0,4$ et $\tau_\eta = 0,45$ lorsque c = 10 γ/ml, et $\tau_\Delta = 0,18$ et $\tau_\eta = 0,22$ lorsque c = 90 γ/ml. Pour 6 mn de traitement à 15 000 t/mn on trouve $\tau_\Delta = 0,87$ et $\tau_\eta = 0,93$ pour c = 80 γ/ml; $\tau_\Delta = 0,38$ et $\tau_\eta = 0,49$ pour c = 360 γ/ml; $\tau_\Delta = 0,21$ et $\tau_\eta = 0,24$ pour c = 1 800 γ/ml. L'interprétation d'un tel comportement ne paraît pas simple. Toutefois l'effet de la concentration rappelle ce qui se passe dans le cas de la dénaturation thermique.

TABLEAU IX

Effet du traitement mécanique.

(Échantillon 2.VIII; c = 110 γ/ml; NaCl M/10 + Citrate M/1000)

Traitement	l_f(Å)	l_m(Å)	π	$(\overline{G_1 - G_2}).10^3$
Témoin	5 400	9 900	10,45	— 4,3
5 mn à g = 10 000 sec^{-1}	4 650	8 850	9,45	— 2,4
Témoin	7 450	10 850	7,2	— 4,8
5 mn à g = 5 500 sec^{-1}	7 350	10 500	6,6	— 3,6
5 mn à g = 5 500 sec^{-1} + 5 mn à g = 10 000 sec^{-1}	7 150	10 900	5,6	— 1,1
5 mn à g = 5 500 sec^{-1} + 10 mn à g = 10 000 sec^{-1}	6 300	11 150	11,45	— 0,95
Témoin	9 600	11 450	3,4	— 3,95
15 mn à g = 1 200 sec^{-1}	9 250	11 300	4,45	— 3
30 mn à g = 1 200 sec^{-1}	8 800	11 700	6,2	— 2,95
30 mn à g = 1 200 sec^{-1} + 15 mn à g = 2 600 sec^{-1}	6 550	10 850	9,75	— 2,6

Discussion et interprétation des résultats.

Le but de la plupart des études physico-chimiques sur les solutions diluées d'ADN est d'obtenir la connaissance la plus précise possible de la structure des particules d'ADN en solution, ce qui d'ailleurs laisse entier le problème de la structure de l'ADN dans les cellules vivantes. Or, ces caractéristiques géométriques ne s'obtiennent pas directement, et les diverses étapes qui séparent la mesure proprement dite de la représentation d'une structure moléculaire satisfaisante présentent de nombreuses difficultés. Certes, les mesures ne sont pas plus délicates dans le cas de l'ADN que dans celui de nombreux systèmes d'origine biologique. Mais, en règle générale, il est très rare de mesurer directement une grandeur qui soit spécifique du système étudié, principalement à cause des interactions moléculaires. Pour toutes les techniques utilisées, des grandeurs réellement caractéristiques ne peuvent être obtenues que par extrapolation à concentration nulle. Or, dans le cas des ADN, les interactions intermoléculaires, même en présence de fortes quantités de sels, sont très intenses et, par suite, les extrapolations incertaines. C'est ce qui se passe en particulier dans le cas de la sédimentation ([65, 66]); même si des artifices graphiques permettent une extrapolation ([67 à 69]), rien ne prouve, dans le cas des ADN, la validité de l'hypothèse du non changement d'allure de la variation de la constante de

sédimentation dans le domaine des très faibles concentrations alors qu'on y observe des variations pour d'autres grandeurs telles que l'absorption UV ([70, 71]), l'effet Kerr ([72]) ou la constante diélectrique ([71]). En ce qui concerne la diffusion, la détermination de la constante de diffusion de translation est pratiquement impossible car il faudrait effectuer les mesures à des concentrations en ADN tellement faibles que les changements d'indice ne pourraient plus être évalués avec précision ([66, 67, 78, 74]).

Avec certaines techniques, outre les difficultés précédentes, l'obtention des grandeurs caractéristiques se heurte à des obstacles supplémentaires du fait que, pour les déterminer, il est nécessaire de faire des hypothèses sur la nature des particules étudiées (forme générale, rigidité, degré d'hydratation, ordre de grandeur des dimensions ou des indices de réfraction). C'est ce qui se présente, par exemple lorsqu'on veut déduire les valeurs de la constante de diffusion de rotation de celles de l'angle d'extinction.

A ces difficultés s'ajoute le fait que, dans son état actuel, le fondement théorique des techniques utilisées implique un certain nombre d'hypothèses simplificatrices auxquelles ne satisfont pas nécessairement les systèmes étudiés. C'est ainsi qu'en ce qui concerne la biréfringence d'écoulement, le calcul de la polarisation généralement utilisé ([75, 76]) suppose que les particules sont petites devant la longueur d'onde ([77, 78]), que le solvant ne s'oriente pas ([79]), que la polarisation est homogène dans un champ extérieur constant ([80, 81]), que les propriétés optiques et géométriques des particules ont la même symétrie (82), etc... De même, dans les théories de la diffusion de la lumière, de très nombreuses hypothèses sont introduites pour permettre les calculs ([83]), et par suite de ces restrictions, l'emploi de la méthode n'est rigoureuse que dans des cas limites bien définis ([84]). C'est pourquoi la validité des résultats donnés par cette méthode dans le cas de l'ADN, où une dimension au moins des particules est supérieure à la longueur d'onde, est souvent l'objet de controverse ([48, 76, 78, 85, 86]).

Si l'on ajoute à cela le fait que la polydispersion des solutions d'ADN introduit une complication supplémentaire dans l'emploi des différentes méthodes puisque les constantes obtenues correspondent à des moyennes dont la nature dépend de la technique utilisée, on comprend qu'il puisse parfois y avoir des désaccords entre les résultats d'auteurs différents et d'apparentes contradictions entre les données fournies par les divers moyens d'investigation, même lorsque les études ont porté sur un même échantillon d'ADN.

Si nous supposons que ces difficultés ont été levées, et que nous disposons de valeurs certaines de grandeurs telles que poids moléculaire, constante de sédimentation, constante de diffusion, viscosité intrinsèque, etc., il reste à en déduire des caractéristiques géométriques précises des particules, c'est-à-dire leur forme et leurs dimensions, et à nouveau des difficultés apparaissent. En effet, pour passer des constantes physiques aux paramètres moléculaires, il est nécessaire de faire de nouvelles hypothèses, ou plus exactement, de se limiter à des schémas simples, à des modèles de molécule choisis de façon telle que les calculs soient possibles. Or, il faut s'attendre à ce que l'ensemble des propriétés physiques de la molécule d'ADN ne puisse pas être représenté par un tel modèle, ou même qu'aucune propriété ne corresponde exactement à celles des modèles qu'on sait utiliser. C'est ainsi que la configuration des molécules d'ADN en solution est généralement considérée comme intermédiaire entre un bâtonnet et une pelote ([67, 87]) ce qui rend évidemment difficile une étude quantitative précise.

On peut, au contraire, rechercher les conditions pour que chaque propriété des particules soit représentabl par un des modèles simples conventionnels. Dans ce cas, on peut représenter des propriétés de la particule d'ADN en solution par un ensemble de modèles dont chacun a un domaine de validité bien défini. On dispose ainsi d'un système d'équivalences quantitatives dont la confrontation permettra d'établir un schéma approximatif de la structure réelle. C'est ainsi que nous avons montré que si la viscosité des solutions diluées d'ADN pour les faibles gradients de vitesse peut être décrite de façon satisfaisante à l'a de d'un modèle de pelote rigide, la biréfringence d'écoulement, par contre, dans les milieux de faible viscosité, pour les petits gradients de vitesse et les solutions très diluées, peut être interprétée complètement au moyen d'un système d'ellipsoïdes rigides ([1, 3]). Ceci correspond au fait qu'en ce qui concerne l'orientation dans un écoulement de faible force de cisaillement les particules d'ADN se comportent comme un solide indéformable et qu'en ce qui concerne le coefficient de friction, elles se comportent comme un réseau poreux indéformable aux faibles vitesses. Ces considérations n'autorisent évidemment pas à conclure que les particules d'ADN sont des ellipsoïdes très allongés ou des pelotes, avec le degré de symétrie que cela suppose, mais que ces divers systèmes sont deux à deux équivalents en ce qui concerne certaines propriétés. Or, par la confrontation de ces deux équivalences avec les autres propriétés des solutions diluées et avec les résultats des autres techniques, nous pourrons tenter d'élaborer un schéma provisoire des molécules d'ADN.

Remarquons dès maintenant que la rigidité des molécules d'ADN n'est qu'une propriété limite n'ayant de signification que pour les faibles forces de cisaillement ([88 à 91]). Cette rigidité n'implique d'ailleurs pas une indéformabilité au sens strict; elle correspond vraisemblablement au fait que les diverses configurations possibles sont relativement stables par rapport à l'échelle de temps du gradient de vitesse, c'est-à-dire que chaque configuration individuelle subsiste suffisamment longtemps pour être orientée comme un solide dans l'écoulement ([67]). D'une façon plus précise, on peut admettre que la durée de vie moyenne d'une configuration quelconque est supérieure à la période de rotation de celle-ci autour de son centre de gravité, cette rotation étant provoquée par l'écoulement laminaire sous gradient de vitesse constant ([3]). C'est probablement la possibilité de l'existence simultanée au sein de la solution de configurations différentes pour les diverses particules, ainsi que de l'existence au cours de la durée d'une mesure de plusieurs configurations pour une même particule qui explique les valeurs élevées de la poly-

dispersion de toutes les solutions d'ADN étudiées [1, 3].

Le fait que les équivalences à considérer soient différentes selon les propriétés envisagées et parfois même selon les conditions de mesures, montre à quel point il serait dangereux de considérer que l'ellipsoïde ou la pelote sont autre chose que des artifices de représentation, des supports commodes de divers groupes de propriétés des particules en solution. Mais ceci n'exclut pas l'existence de relations entre ces schémas extrêmes. C'est ainsi que nous avons montré [1] que, pour les fractions d'ADN ne présentant pas de singularité aux grandes dilutions, les ellipsoïdes hydrodynamiquement équivalents aux particules en ce qui concerne leur orientation et les pelotes qui leur sont équivalentes en ce qui concerne le coefficient de friction ont le même rayon de giration. Ceci suggère que la surface la plus simple circonscrite à la configuration moyenne des particules d'ADN est assez proche d'un ellipsoïde allongé ou d'un cylindre. Le caractère très dissymétrique de cette surface est d'ailleurs imposé par la très forte biréfringence négative présentée par les solutions diluées aux faibles gradients de vitesse (Δ est mesurable pour des concentrations de l'ordre de 1 γ/ml). Or, un filament pelotonné au hasard dans les trois directions de l'espace, et de très faible déformabilité ne pourrait conduire qu'à des suspensions de très faible biréfringence d'écoulement. D'ailleurs, à la limite, pour qu'une suspension de pelotes gaussiennes présente, selon les conceptions habituelles [92, 93], une biréfringence aussi intense que celle qui est observée avec l'ADN, il faudrait que l'anisotropie de polarisabilité d'un nucléotide dans la molécule du polymère soit environ 10^6 fois plus grande que celle qu'on peut déduire du calcul direct des polarisabilités. Il est à noter d'autre part que si on suppose que la structure en double hélice [94, 95], qui est la plus communément admise malgré certaines difficultés de détail [96], est effectivement celle qui domine dans la molécule d'ADN, la courbure moyenne du double filament d'ADN est nécessairement assez faible. Toutefois, il ne semble pas que, même en absence de sel, les constantes physiques des solutions diluées soient compatibles avec l'existence d'une majorité de particules constituées par un très long filament légèrement onduleux tels qu'en montre la microscopie électronique [33, 67]. D'ailleurs il est à noter que sur les clichés on trouve très rarement d'extrémités libres de filaments non dénaturés et non pelotonnés, lorsque la concentration est suffisamment faible pour qu'il n'y ait pas formation de faisceaux plus ou moins ramifiés ou de type gel [98 à 101].

Pour concilier poids moléculaire, rayon de giration, constante de diffusion de rotation et viscosité intrinsèque, on pourrait supposer que dans la molécule d'ADN le filament formé par la double hélice des chaînes polynucléotidiques est enroulé suivant un pas de vis plus ou moins irrégulier et dont la valeur moyenne de l'angle d'attaque devrait être de l'ordre de 15°. Mais une telle structure serait beaucoup plus déformable dans un écoulement que ne le sont les molécules d'ADN. De plus, étant donnés les éléments de symétrie d'un solénoïde, une suspension diluée de telles particules présenterait une biréfringence d'écoulement faible et positive, et non une forte biréfringence négative; à moins qu'il n'y ait une perturbation considérable de la structure de l'eau au voisinage des particules. Or, on sait qu'il n'en est rien; au contraire, la présence de l'ADN accroît la régularité de la structure de l'eau [102 à 104]. D'ailleurs, nous avons montré [1] qu'un système de particules très hydratées ne permet pas de rendre compte des propriétés des solutions diluées d'ADN.

Nous sommes ainsi conduits à considérer que le schéma dont les propriétés sont les plus proches de celles des particules d'ADN est celui d'un écheveau très allongé formé par un filament (la double chaîne polynucléotidique) replié plus ou moins irrégulièrement de 3 à 5 fois sur lui-même, ou celui d'un faisceau lâche de quelques fibres accolées en divers points et constituant un petit fragment très allongé de gel très poreux.

Ce dernier modèle qui représente les particules d'ADN comme des agrégats latéraux gonflés d'un petit nombre de sous-particules très dissymétriques, permet de rendre compte facilement de l'obtention par action mécanique d'ADN de faible poids moléculaire, dont les ponts H sont demeurés intacts [64], et alors que les conditions de traitement rendent peu vraisemblable la rupture de liaisons de covalence. Il est également compatible avec la régularité de la distribution des poids moléculaires des ADN des divers espèces [105]; et il est en accord avec l'aptitude des filaments d'ADN à s'accoler latéralement et à former des réseaux tridimensionnels ainsi que celà est montré par la microscopie électronique [97 à 100]. Il est à remarquer d'ailleurs que l'hydratation fait apparaître des structures en faisceau ramifié dans le cas des ADN solubles en milieu alcoolique concentré [106]. Par contre, selon un tel schéma, on devrait s'attendre à une relative facilité de dissociation des particules d'ADN, ce qui, en fait, ne semble se présenter qu'assez exceptionnellement, et est par suite plutôt en faveur du premier modèle.

Les deux schémas précédents (écheveau ou réseau) sont évidemment assez simplistes et probablement encore assez loin de la réalité. C'est pourquoi des difficultés de détail subsistent dans l'interprétation des propriétés des solutions diluées d'ADN.

Nous avons vu [1 à 3] que, pour de nombreuses fractions d'ADN, le comportement lors de la dilution peut s'interpréter simplement à partir des inter-

actions entre les molécules. Par contre, certaines fractions d'extraction très précoce ou très tardive présentent des singularité de biréfringence d'écoulement aux très grandes dilutions, qu'il ne semble pas possible d'interpréter sans faire intervenir des modifications de structure des particules. D'une façon résumée, pour les fractions de comportement anormal, tout se passe comme si la constante de diffusion de rotation des particules devenait plus grande (fractions précoces) ou plus petite (fractions tardives) tandis que l'anisotropie optique augmente considérablement dès que les concentrations deviennent inférieures à environ 20 γ/ml. On pourrait penser que ces deux comportements extrêmes sont en relation avec les deux types de particules d'ADN qui ont été caractérisés par la relation entre le poids moléculaire et la viscosité intrinsèque ([21, 25]) et dont les différences de propriétés ont été rattachées à des différences de compacité; mais, contrairement à ce qui a été montré dans ce dernier cas, nous avons trouvé entre nos fractions extrêmes de grandes différences dans la résistance à la dénaturation thermique.

Dans la plupart des cas, l'amplitude des variations en fonction de la concentration, de la longueur des ellipso des équivalents et de l'anisotropie propre (ces variations étant rapportées à celles observées dans le cas des fractions ne présentant pas de singularités) peut être interprétée si on suppose qu'aux grandes dilutions des répulsions se produisent entre les diverses portions des filaments d'ADN. Ces répulsions entraîneraient un allongement de l'écheveau ou du réseau (d'où un accroissement du parallélisme des filaments d'ADN dans chaque particule), avec augmentation du volume hydrodynamique dans le cas des fractions tardives, et diminution de ce volume dans le cas des fractions précoces, diminution résultant peut-être d'un enchevêtrement ou d'un accolement plus serré du filament dans l'écheveau ou le réseau. Mais on comprend difficilement que ce soient les particules les plus compactes qui soient le plus facilement dénaturées et les plus fragiles lors du traitement mécanique. Par ailleurs, si des répulsions intramoléculaires aux très grandes dilutions sont concevables pour les très faibles forces ioniques ([107]), on ne voit pas quelle pourrait être leur origine en présence de NaCl M.

Au lieu de considérer des répulsions, on pourrait peut-être, par analogie avec ce qu'on observe lors de la dénaturation, supposer que, la probabilité de rupture des ponts H augmentant avec la dilution, les filaments d'ADN peuvent se replier sur eux-mêmes de façon plus compacte, permettant ainsi un meilleur parallélisme des différents tronçons. Mais si cette hypothèse peut expliquer le comportement des fractions de dissolution rapide, elle ne rend pas compte de celui des fractions de dissolution lente. De plus, dans certains cas, la diminution de l_f, lorsque la dilution augmente, est de tellement grande amplitude qu'on est tenté de l'interpréter par une dissociation plus ou moins réversible des particules d'ADN, ([2, 108]); mais cette hypothèse est difficile à retenir tant que la fragmentation spontanée des particules n'a pas été mise en évidence par d'autres techniques.

Même pour les fractions ne présentant pas de singularités aux grandes dilutions, le terme optique $|\overline{G_1 - G_2}|$ est une fonction décroissante de la concentration. La légère diminution de $|\overline{G_1 - G_2}|$ aux fortes concentrations peut probablement être attribuée à un étirement des doubles chaînes polynucléotidiques en milieu visqueux, par analogie avec ce qu'on observe avec des fibres d'ADN ([109]). Il a été antérieurement montré que $|\overline{G_1 - G_2}|$ varie en sens contraire de la longueur des particules, ce qui a été interprété par un plus ou moins grand degré de flexion des filaments d'ADN ([110]). Mais la rapide croissance de $|\overline{G_1 - G_2}|$ lorsque $C \rightarrow 0$ s'observe avec toutes les fractions quel que soit le sens de variation de l_f. De plus, l'amplitude de la variation est telle qu'il n'est pas certain que l'influence de l'environnement sur la polarisation des particules soit suffisante pour l'expliquer. On peut signaler qu'un phénomène analogue se produit avec d'autres polyélectrolytes ([111]).

De nombreux points restent à élucider. En particulier, les modèles proposés ne permettent pas d'expliquer de façon satisfaisante, sans hypothèse supplémentaire, pourquoi ce sont les particules les plus petites qui sont les plus sensibles à la dénaturation et à l'effet des traitements mécaniques. De même reste sans explication le fait que la dénaturation, pour une même concentration et une même durée de chauffage à une même température, est moins importante lorsque la solution a été chauffée directement que lorsqu'elle a été chauffée à une concentration plus élevée puis diluée; et ceci malgré que le taux de dénaturation thermique soit une fonction décroissante de la concentration. On pourrait penser que c'est la présence de molécules dénaturées qui provoque une diminution de stabilité des molécules non dénaturées lors de la dilution. Or nous avons vérifié qu'il n'y a pas de différence appréciable entre les courbes $l_f(c)$ et $A(c)$ d'une préparation d'ADN, selon que la dilution est effectuée à l'aide de NaCl M/10 ou à l'aide d'une solution d'ADN dénaturé. La présence de particules dénaturées n'induit donc pas, en absence de chauffage, une dénaturation partielle d'une solution diluée.

De nouvelles recherches sur ces questions sont nécessaires.

Quoiqu'il en soit, il n'y a aucune preuve que la structure des particules d'ADN *in vivo* soit comparable à celle des particules en solution diluée. En effet,

dans les cellules, l'ADN est localement très concentré et pratiquement toujours associé à d'autres substances macromoléculaires ou non; les interactions jouent alors un rôle considérable et peuvent provoquer l'édification de structures entièrement différentes de celles observées en solution diluée.

BIBLIOGRAPHIE

(1) E. Barbu et M. Joly. — *J. Chim. Phys.*, 1957, **54**, 700.
(2) E. Barbu et M. Joly. — *Bull. Soc. Chim. Belges*, 1956, **65**, 17.
(3) M. Joly. — *J. Polym. Sci.* 1958, **29**, 77.
(4) E. Barbu et M. Joly. — *J. Chim. Phys.*, 1956, **53**, 951.
(5) G. Goldstein et K. G. Stern. — *J. Polym. Sci.*, 1950, **5**, 687.
(6) D. J. Cosgrove et D. O. Jordan. — *Trans. Faraday Soc.*, 1950, **46**, 793.
(7) J. Shack et J. M. Thompsett. — *J. Biol. Chem.*, 1952, **197**, 17.
(8) S. G. Laland, W. A. Lee, W. G. Overend et A. R. Peacocke. — *Biochim. Biophys., Acta*, 1954, **14**, 356.
(9) T. W. James et B. H. Levedahl. — *Biochim. Biophys., Acta*, 1955, **17**, 453.
(10) E. R. Blout et H. Lenormant. — *Biochim. Biophys. Acta*, 1954, **15**, 303.
(11) E. R. Blout et H. Lenormant. — *Biochim. Biophys. Acta*, 1955, **17**, 325.
(12) N. B. Kurnick. — *Arch. Biochem.*, 1950, **29**, 41.
(13) N. B. Kurnick. — *J. Gen. Physiol.*, 1950, **33**, 243.
(14) N. B. Kurnick. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1954, **76**, 417.
(15) P. Doty. — *Proc. 3 rd. Int. Cong. Biochem.* Brussels, 1955 (Acad. Press. N.-Y. 1956), 135.
(16) R. Thomas. — *Bull. Soc. Chim. biol.*, 1953, **35**, 609.
(17) R. Thomas. — *Biochim. Biophys. Acta*, 1954, **14**, 231.
(18) K. V. Shooter, R. H. Pain et J. A. V. Bulter. — *Biochem. Biophys. Acta*, 1956, **20**, 497.
(19) J. A. V. Butler, K. V. Shooter et R. H. Pain. — *Proc., 3 rd Int. Cong. Biochem.*, Brussels 1955 (Acad. Press N.-Y., 1956), 139.
(20) S. Zamenhof, G. Griboff et N. Marullo. — *Biochim. Biophys. Acta*, 1954, **13**, 459.
(21) C. Sadron. — *Proc. 3 rd Int. Cong. Biochem.* Brussels 1955, (Acad. Press. N.-Y. 1956) 125.
(22) S. Zamenhof et E. Chargaff. — *J. Biol. Chem.*, 1950, **186**, 207.
(23) P. Doty et S. A. Rice. — *Biochim. Biophys. Acta*, 1955, **16**, 446.
(24) C. A. Dekker et H. K. Schachman. — *Proc. Nat. Acad. Sci.* USA, 1954, **40**, 894.
(25) J. Pouyet et G. Weill. — *J. Polym. Sci.*, 1957, **23**, 739.
(26) E. L. Duggan, V. L. Stevens et B. W. Grunbaum. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1957, **79**, 4859.
(27) R. A. Cox et A. R. Peacoke. — *J. Polym. Sci.*, 1957, **23**, 765.
(28) L. F. Cavalieri et B. H. Rosenberg. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1957, **79**, 5352.
(29) P. D. Lawley. — *Biochim. Biophys. Acta*, 1956, **21**, 481.
(30) S. A. Rice et P. Doty. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1957, **79**, 3937.
(31) S. A. Rice, A. Wada et E. P. Geiduschek. — *Discus Faraday Soc.* (sous-presse).
(32) J. M. Sturtevant, S. A. Rice et E. P. Geiduschek. — *Discus. Faraday, Soc.* (sous presse).
(33) C. E. Hall et M. Litt. — *J. Biophys., Biochim. Cyt.*, 1958, **4**, 1.
(34) E. Barbu, J. Basset, M. Joly et R. Wahl. — *J. Polym. Sci.*, 1957, **23**, 717.
(35) J. Basset. — *Chim. Ind.*, 1945, **53**, 303.
(36) J. M. Gulland, D. O. Jordan et H. F. W. Taylor. — *J. Chem. Soc.*, 1947, 1131.
(37) W. A. Lee et A. R. Peacocke. — *J. Chem. Soc.*, 1951, 3361.
(38) A. R. Mathieson et S. Matty. — *Biochim. Biophys. Acta*, 1955, **17**, 448.
(39) R. A. Cox et A. R. Peacocke. — *J. Chem. Soc.*, 1956, 2499.
(40) L. F. Cavalieri et B. H. Rosenberg. — *Biochim. Biophys. Acta*, 1956, **21**, 202.
(41) A. R. Mathieson et S. Matty. — *J. Polym. Sci.*, 1957, **23**, 477.
(42) D. O. Jordan, A. R. Mathieson et S. Matty. — *J. Chem. Soc.*, 1956, 154.
(43) G. Frick. — *Biochim. Biophys. Acta*, 1952, **8**, 625.
(44) G. Frick et A. Rosenberg. — *Biochim. Biophys. Acta*, 1954, **13**, 455.
(45) R. Cecil et A. G. Ogston. — *J. Chem. Soc.*, 1948, 1382.
(46) L. F. Cavalieri, M. Rosoff et B. H. Rosenberg. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1956, **78**, 5239.
(47) J. M. Creeth, J. M. Gulland et D. O. Jordan. — *J. Chem. Soc.*, 1947, 1141.
(48) M. E. Reichmann, B. H. Bunce et P. Doty. — *J. Polym. Sci.*, 1953, **10**, 109.
(49) P. Alexander et K. A. Stacey. — *Biochem. J.*, 1955, **60**, 194.
(50) C. A. Thomas et P. Doty. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1956, **78**, 1854.
(51) J. W. Rowen et A. Norman. — *Arch. Biochem. Biophys.*, 1954, **51**, 524.
(52) B. E. Conway et J. A. V. Butler. — *J. Chem. Soc.*, 1952, 3075.
(53) J. A. V. Butler et B. E. Conway. — *Nature*, 1953, **172**, 153.
(54) B. E. Conway et J. A. V. Butler. — *J. Polym. Sci.*, 1954, **12**, 199.
(55) J. A. V. Butler, B. E. Conway et D. W. F. James. — *Trans. Faraday Soc.*, 1954, **50**, 612.
(56) J. Pouyet. — *C. R.*, 1952, **234**, 152.
(57) E. Barbu, M. Joly, A. B. Robins et K. V. Shooter. — *Trans. Faraday Soc.*, 1958, **54**, 1092.
(58) D. O. Jordan, A. R. Mathieson et S. Matty. — *J. Chem. Soc.*, 1956, 158.
(59) J. W. Rowen, M. Eden et H. Kahler. — *Biochem. Biophys. Acta*, 1953, **10**, 89.
(60) J. W. Rowen. — *Biochim. Biophys. Acta*, 1953, **10**, 391.
(61) W. A. Lee et A. R. Peacocke. — *J. Chem. Soc.*, 1951, 3374.
(62) S. G. Laland, W. G. Overend et M. Stacey. — *J. Chem. Soc.*, 1952, 303.
(63) A. R. Peacocke et H. K. Schachman. — *Trans. Faraday Soc.*, 1954, **50**, 302.
(64) L. F. Cavalieri. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1957, **79**, 5319.
(65) J. A. V. Butler, B. E. Conway et D. W. F. James. — *J. Chim. Phys.*, 1951, **48**, 609.
(66) L. R. Rey. — *J. Chim. Phys.*, 1954, **51**, 85.
(67) M. E. Reichmann, S. A. Rice, C. A. Thomas et P. Doty. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1954, **76**, 3047.
(68) L. Mandelkern et P. J. Flory. — *J. Chem. Phys.*, 1951, **19**, 984.
(69) L. Mandelkern, W. R. Krigbaum, H. A. Scheraga et P. J. Flory. — *J. Chem. Phys.*, 1952, **20**, 1392.
(70) J. Pouyet, G. Scheibling et H. Schwander. — *J. Chim. Phys.*, 1950, **47**, 716.

(71) M. Rey-Dhaussy. — *J. Chim. Phys.*, 1955, **52**, 150.
(72) H. Benoit. — *J. Chim. Phys.*, 1951, **48**, 612.
(73) P. Doty et B. H. Bunce. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1952, **74**, 5029.
(74) A. G. Ogston. — *Trans. Faraday. Soc.*, 1950, **46**, 791.
(75) A. Peterlin et H. A. Stuart. — *Z. Physik*, 1939, **112**, 1 et 129.
(76) C. Sadron. — *J. Phys. Rad.*, 1937, **8**, 481 et 1938, **9**, 381.
(77) G. Mie. — *Ann. Physik*, 1908, **25**, 377.
(78) P. Horn et H. Benoit. — *J. Polym. Sci.*, 1953, **10**, 29.
(79) Lord Rayleigh. — *Phil. Mag.*, 1897, **44**, 28 et 44.
(80) R. Gans. — *Ann. Physik*, 1912, **37**, 881.
(81) H. Benoit. — *Ann. Physique*, 1951, **6**, 561.
(82) P. Langevin. — *Le Radium*, 1910, **7**, 249.
(83) J. Tonnelat. — *J. Chim. Phys.*, 1950, **47**, 821.
(84) S. Guinand et J. Tonnelat. — *J. Chim. Phys.*, 1952, **49**, 481.
(85) H. Benoit. — *J. Polym. Sci.*, 1953, **11**, 507.
(86) Cf. Configurations and Interactions of Macromolecules and Liquid Crystals. — *Discus. Faraday Soc*, (sous presse).
(87) K. V. Shooter et J. A. V. Butler. — *Trans. Faraday Soc.*, 1956, **52**, 734.
(88) H. Schwander et R. Cerf. — *Helv. Chim. Acta*, 1951, **34**, 1344.
(89) R. Cerf. — *C. R.*, 1952, **235**, 1394.
(90) P. Horn, J. Leray, J. Pouyet et C. Sadron. — *J. Polym. Sci.*, 1952, **9**, 531.
(91) J. Leray. — *J. Polym. Sci.*, 1957, **23**, 167.
(92) J. J. Hermans. — *Rec. Trav. Chim.*, 1944, **63**, 25 et 205.
(93) W. Kuhn et H. Kuhn. — *Helv. Chim. Acta.*, 1943, **36**, 1394.
(94) J. D. Watson et F. H. C. Crick. — *Nature*, 1953, **171**, 737.
(95) F. C. H. Crick et J. D. Watson. — *Proc. Roy. Soc.*, A 1954, **223**, 80.
(96) B. H. Levedahl et T. W. James. — *Biochim. Biophys. Acta*, 1957, **26**, 89.
(97) R. C. Williams et D. Fraser. — *Virology*, 1956, **2**, 289.
(98) J. F. Scott. — *Biochim. Biophys. Acta*, 1948, **2**, 1.
(99) R. C. Williams. — *Biochim. Biophys., Acta*, 1952, **9**, 327.
(100) C. E. Hall. — *J. Biophys. Biochim. Cyt.*, 1956, **2**, 625.
(101) C. E. Hall. — *Proc. Nat. Acad. Sci.*, USA, 1956, **42**, 801.
(102) B. Jacobson. — *Nature*, 1953, **172**, 666.
(103) B. Jacobson, W. A. Anderson et J. T. Arnold. — *Nature*, 1954, **173**, 772.
(104) B. Jacobson. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1955, **77**, 2919.
(105) C. Sadron, J. Pouyet et R. Vendrely. — *Nature* 1957, **179**, 263.
(106) R. Vendrely, C. Vendrely et C. Sadron. — *C. R.*, 1957, **244**, 676.
(107) S. Basu. — *Nature*, 1951, **168**, 341.
(108) E. Barbu et M. Joly. — *Trans. Faraday Soc.*, 1957, **53**, 252.
(109) M. H. F. Wilkins, R. G. Gosling et W. E. Seeds. — *Nature*, 1951, **167**, 759.
(110) M. Goldstein et M. E. Reichmann. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1954, **76**, 3337.
(111) M. Joly, G. Schapira et J. C. Dreyfus. — *Arch. Biochem. Biophys.*, 1955, **59**, 165.

N° 58. — LES SPECTRES ÉLECTRONIQUES DES DÉRIVÉS MONOSUBSTITUÉS DU BENZÈNE

II. — Le spectre d'émission du fluorobenzène.

par Josette KAHANE-PAILLOUS

[*Laboratoire de Chimie physique*, 11, *rue Pierre-Curie, Paris*, Ve.]

SOMMAIRE

Le spectre d'émission du fluorobenzène correspondant à la transition électronique $^1B_1 \rightarrow {}^1A_1$ a été étudié en phase vapeur. On a relevé environ 200 bandes entre 2578 et 2960 Å. L'analyse de ces bandes a permis de préciser les valeurs des fréquences de vibration actives en émission et d'identifier la plupart des modes de vibration correspondants. Les résultats obtenus sont confrontés avec ceux trouvés dans les cas du benzène et du toluène et l'on établit une comparaison entre les structures des spectres d'émission donnés par ces trois composés.

Poursuivant notre étude des spectres électroniques des benzènes monosubstitués (1), nous avons étudié le spectre d'émission dans le proche U.V. de la vapeur de fluorobenzène en reprenant le dispositif expérimental déjà utilisé pour le toluène.

Nous avons employé du fluorobenzène provenant de la firme Eastman-Kodak. Les spectres ont été pris sur des plaques Kodak 0*a* — 0, à l'aide d'un spectrographe Hilger moyen E.498, d'ouverture *f*/12 et de dispersion 20,5 Å/mm vers 3 300 Å. La tension aux bornes des électrodes a été maintenue aux environs de 2 200 V et le courant de décharge a conservé la valeur constante de 5 mA. Le temps de pose a varié de 30 mn à 2 heures.

Le spectre de bandes obtenu s'étend approximativement de 2 578 Å à 2 960 Å et se superpose à un fond continu de faible intensité. Il comprend environ 240 bandes, toutes dégradées vers le rouge et présentant, pour un grand nombre, une structure de doublet avec une séparation de l'ordre de 6 à 9 cm^{-1}. Cette structure explique le caractère diffus de certaines bandes d'intensité moyenne. Dans l'ensemble, la netteté des bandes entre 2 578 et 2 800 Å est suffisante pour que l'écart entre les nombres d'ondes correspondant à une même bande ne dépasse pas 3 cm^{-1} d'une plaque à l'autre.

Au delà de 2 800 Å, les bandes deviennent très diffuses et leur position ne peut guère être déterminée à moins de 6 cm^{-1} près.

Il y a bon accord entre nos résultats et la position des bandes trouvées par Wollman (2) en absorption, dans la région commune aux deux spectres. Par contre nous avons constaté certaines différences entre nos mesures et celles faites en fluorescence par Bass (3). Les bandes que nous avons obtenues en émission sont beaucoup plus nombreuses que celles existant en fluorescence — et paraissent moins larges et moins diffuses. Elles peuvent donc être mesurées avec plus de précision, ce qui explique les différences, atteignant parfois 10 cm^{-1}, observées entre les nombres d'onde donnés par ces deux études. Nous avions relevé ces mêmes différences, mais à un degré moindre, dans le cas du toluène (1).

Il a été établi par spectroscopie micro-ondes (4) que la molécule de fluorobenzène est plane et de symétrie C_{2v} dans l'état fondamental. L'analyse (*) de notre spectre a été faite en supposant que la molécule conservait la même symétrie à l'état excité. Wollman (2) a montré, avec ces mêmes hypothèses, que la transition purement électronique est une transition $^1B_1 \rightarrow {}^1A_1$. Nous avons relevé la bande correspondante (bande 0 — 0) à 37 819 cm^{-1}.

Les tableaux I et II rassemblent les valeurs des fréquences observées en émission, d'après notre analyse, ainsi que celles trouvées précédemment par Wollman et par Bass. Nous avons utilisé les données fournies par les études effectuées en Raman (5, 6) et infrarouge (6, 7, 8) pour préciser les valeurs des fréquences fondamentales et identifier les modes de vibrations correspondants (**).

Six vibrations totalement symétriques (a_1) apparaissent dans notre spectre à l'état fondamental. Par analogie avec les résultats obtenus dans l'étude du toluène (1), nous pensons qu'il s'agit des vibrations (1, 6*a*, 7*a*, 9*a*, 12, 18*a*). Cette identification est la même que celle faite par Randle et Whiffen (10) d'après une étude comparée des spectres Raman et

(*) L'ensemble des résultats concernant les spectres d'émission que nous étudions sera publié ultérieurement. L'analyse du spectre de fluorobenzène peut toutefois être mise à la disposition des lecteurs intéressés.

(**) Nous avons employé la notation de Pitzer et Scott pour désigner les modes normaux de vibration.

infrarouge. Il est difficile de préciser les valeurs des fréquences correspondantes à l'état excité. La fréquence 410 cm^{-1} que l'on observe en absorption, mais qui n'apparaît que rarement dans notre spectre, pourrait appartenir à la vibration 6*a*. Les valeurs 1 218 cm^{-1} et 1 228 cm^{-1} correspondent aux vibrations 9*a* et 7*a*, mais il n'est pas possible de les attribuer à l'un plutôt qu'à l'autre de ces deux modes de vibration. Enfin la vibration 12 peut avoir pour fréquence à l'état excité 762 cm^{-1} ou 779 cm^{-1}.

TABLEAU I

Fréquences des vibrations normales dans l'état fondamental.

Absorption WOLLMAN (2)	Fluorescence BASS (3)	Emission Présente étude
—	—	—
240 a_2?	(242)	240 b_2?
	367	327 a_2(16*a*)
	411 a_2	401 b_1(18*b*)
	(500) b_2?	
520 a_1(6*a*)	517 a_1(6*a*)	519 a_1(6*a*)
617 b_1(6*b*)	612 b_1(6*b*)	618 b_1(6*b*)
	(673) a_2	
	(752)	
813 a_1(12)	808 a_1	812 a_1(12)
829 a_1	824 a_1(H)	
(996)	(1 006)	
1 012 a_1(C)	1 012 a_1	1 010 a_1(1)
1 027 a_2(C)	1 030 a_1	1 028 a_1(18*a*)
	1 069	1 065 b_1
1 157 a_1(H)	1 153 a_1	1 160 a_1(9*a*)
1 218 a_1	1 220 a_1	1 220 a_1(7*a*)
	1 273	
	1 301	
	(1 365)	
	1 500	
	1 628	

TABLEAU II

Fréquences des vibrations normales dans l'état excité B_1.

Absorption WOLLMAN (2)	Fluorescence BASS (3)	Emission présente étude
—	—	—
		118 a_2(16*a*)
332		334 b_1(18*b*)
410		410? a_1(6*a*)
517 b_1(6*b*)	517 b_1	519 b_1(6*b*)
762 a_1(?)	762 a_1	762 a_1(12?)
778 a_1(?)	779 a_1	779 a_1(10*a*?)
915 a_1(C)		915 a_1(1)
966 a_1 (C)		966 a_1(18*a*)
1 218 a_1(?)		1 218 a_1(?)
1 228 a_1(?)		1 228 a_1(?)

Nous avons relevé trois vibrations de type b_1. La vibration de fréquences (— 618 ; + 521) (*) a déjà été identifiée ([2, 3]) comme étant la vibration 6*b* ; elle provient de la vibration dégénérée e^+_g (— 606 ; + 521) qui rend possible, dans le benzène, l'apparition de la transition électronique $^1B_{2u}$ — $^1A_{1g}$. La fréquence 1 065 cm^{-1} correspond à une vibration peu active en émission, mais qui est sûrement de symétrie b_1. Le nombre et l'intensité des combinaisons auxquelles donne naissance la vibration de fréquence 401 cm^{-1} à l'état fondamental permettent d'affirmer qu'il s'agit d'une vibration de symétrie b_1 et non a_2, comme le suppose BASS([3]). PLYLER ([7]) attribue cette fréquence à la vibration 18*b*. Par analogie avec ce qui se passe dans le cas du toluène ([1]), cette vibration doit donc être à l'origine de la séquence — 67 observée en ultraviolet pour le fluorobenzène. L'existence dans notre spectre et dans celui obtenu en absorption de la fréquence 334 cm^{-1} à l'état excité et des combinaisons faisant intervenir cette valeur, justifie cette attribution (— 401 + 334 = — 67).

RANDLE et WHIFFEN ([10]) contestent l'existence de la fréquence fondamentale relevée à 330 cm^{-1} par SMITH et FERGUSON ([6]) (travaux en Raman et infrarouge) et attribuée par ces auteurs au mode 16*a*, de symétrie a_2, provenant de la vibration dégénérée e^+_u (C) (— 404 ; + 243) du benzène. On sait que dans le cas du benzène cette vibration donne naissance à la séquence — 161 cm^{-1}. L'analyse de notre spectre confirme entièrement l'attribution de SMITH et FERGUSON. Nous avons mis en évidence la fréquence 327 cm^{-1} à l'état fondamental et relevé à l'état excité la fréquence 118 cm^{-1}. (Cette dernière fréquence semble d'ailleurs exister en absorption avec la valeur 121 cm^{-1}.) La séquence — 209 cm^{-1} du fluorobenzène, analogue aux séquences — 161 cm^{-1} du benzène et — 178 cm^{-1} du toluène, proviendrait alors, comme dans les deux autres molécules, de la vibration 16*a*.

D'après les données Raman et infrarouge, la vibration de fréquence fondamentale 825 cm^{-1} est certainement de symétrie a_2 et correspond vraisemblablement au mode de vibration 10*a*. Mais nos résultats confirment le fait que cette vibration possède, en ultraviolet, les caractères d'une vibration totalement symétrique. Cette même violation des règles de sélection classiques se retrouve pour la vibration de fréquence fondamentale 240 cm^{-1} à laquelle les travaux en Raman et infrarouge attribuent la symétrie b_2, et qui possèderait plutôt dans notre spectre d'émission le type de symétrie b_1. Il est difficile d'expliquer une telle anomalie, tant que les modes de vibration mis en jeu ne sont pas connus avec certitude. Il se peut que le rôle important joué par ces vibrations, dont on sait déjà qu'elles sont normales au plan de la molécule à l'état fondamental, soit lié à un changement de forme de la molécule à l'état excité. Le fluorobenzène subirait alors par passage à l'état B_1, un léger gauchissement, suffisamment faible pour que l'on puisse toujours classer les vibrations selon la symétrie C_{2v}.

Il est intéressant de comparer le spectre d'émis-

(*) Les valeurs précédées du signe — se rapportent à l'état fondamental, celles précédées du signe + à l'état excité.

sion du fluorobenzène à celui obtenu pour le toluène dans des conditions analogues. On peut prévoir à priori que la perturbation apportée au cycle benzénique par l'atome de fluor est plus grande que celle introduite par le groupement CH_3. On peut donc s'attendre à ce que le spectre de C_6H_5F s'écarte davantage du spectre du benzène que ne le fait le spectre de $C_6H_5CH_3$. Nous avons en effet constaté que, dans le cas du fluorobenzène, la « partie interdite » (1) du spectre construite sur la vibration b_1 (6*b*) provenant de la vibration e_g^+ du benzène est beaucoup moins importante, relativement à la « partie autorisée », que dans le cas du toluène. Parallèlement à ce fait, il faut signaler que la vibration a_1 (6*a*), à laquelle donne également naissance la vibration du benzène est beaucoup moins active dans le cas du fluorobenzène; sa fréquence à l'état excité n'est pas même connue avec certitude. Par contre, la vibration totalement symétrique 1 de « dilatation » du cycle devient considérablement plus active quand on passe du toluène au fluorobenzène. Il est également possible de caractériser la perturbation créée par le substituant en étudiant le comportement des deux séquences observées pour les benzènes monosubstitués : la séquence bâtie sur la vibration 16*a* et déjà existante dans le cas du benzène (séquence — 161 cm^{-1}) devient moins active quand la perturbation augmente; au contraire, la séquence provenant de la vibration 18*b* ne se rencontre pas dans le benzène et se renforce avec le pouvoir de perturbation du substituant. Il est par contre frappant de constater que les vibrations totalement symétriques apparaissant dans le cas du fluorobenzène sont les mêmes que celles rencontrées pour le toluène : on aurait pu croire par application des règles de sélection, que le renforcement de la « partie permise » du spectre s'accompagnerait de l'apparition d'un plus grand nombre de vibrations a_1. En fait, les seules vibrations actives pour le fluorobenzène le sont déjà dans le cas du toluène. Cette similitude entre les spectres électroniques des deux composés benzéniques trouverait sans doute son explication dans la solution d'un problème beaucoup plus général : celui de savoir pour quelles raisons apparaissent telles ou telles vibrations.

Nous tenons à remercier ici M. Sydney Leach pour les conseils qu'il nous a donnés au cours de notre travail.

BIBLIOGRAPHIE

(1) Kahane-Paillous et Leach. — *J. Chim. Phys.*, 1958, **55**, 439.
(2) Wollman. — *J. Chem. Phys.*, 1946, **14**, 123.
(3) J. Bass. — *J. Opt. Soc. Am.*, 1950, **40**, 389.
(4) Erlandsson. — *Ark. Fys. Sverige*, 1955, **9**, 399.
(5) Kohlrausch et Wittek. — *Monats. für Chem.*, 1941, **74**, 1.
(6) Smith et Ferguson. — *J. Chem. Phys.*, 1953, **21**, 1475.
(7) Plyler. — *Disc. Far. Soc.*, 1950, **9**, 100.
(8) Plyler, Allen et Tidwell. — *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 1957, **58**, 255.
(9) Pitzer et Scott. — J.A.C.S., 1943, **65**, 803.
(10) Randle et Whiffen. — *J. Chem. Soc.*, 1956, 1350.

N° 59. — SUR L'OBTENTION DES COURBES DE THERMOGENÈSE A PARTIR DES COURBES ENREGISTRÉES AU MICROCALORIMÈTRE DE E. CALVET

par E. CALVET et F. CAMIA.

(*Manuscrit reçu le* 12.3.58.)

SOMMAIRE

Le Microcalorimètre E. Calvet peut être utilisé soit comme calorimètre à compensation, soit comme enregistreur d'un flux thermique. Le présent article a pour but de montrer que la courbe inscrite dans ce dernier cas permet, après correction, l'obtention de la *courbe exacte* donnant, en fonction du temps, la puissance calorifique dégagée dans la cellule de l'appareil, non seulement dans les cas de thermogénèse lente, mais même dans les cas de *thermogénèse relativement rapide.* La méthode proposée s'applique à tous les cas d'enregistrement de flux thermique radial. Son domaine déborde amplement celui de la chaleur et s'étend à tout ce qui relève de la diffusion.

I. — Description très sommaire des microcalorimètres E. Calvet (1).

Ces calorimètres sont essentiellement constitués par un groupe d'« éléments » dont chacun comprend :

1° Une cellule, située au centre de l'élément, dans laquelle s'élabore le phénomène dont on étudie la thermogénèse; sa paroi, au contact de thermocouples, est dite « enceinte interne »;

2° Une enceinte métallique de grande capacité thermique, maintenue à température constante, dite « enceinte externe »;

3° Deux piles thermoélectriques formées d'un très grand nombre de thermocouples entourant complètement la cellule et la reliant à l'enceinte externe.

L'une de ces deux piles sert à détecter la différence de température entre les deux enceintes. L'autre pile peut servir à produire, par effet Peltier, la compensation de la chaleur produite, ce qui fut l'originalité du calorimètre A. Tian, précurseur du présent appareil.

Une des caractéristiques des appareils E. Calvet est la distribution radiale des thermocouples, tous identiques, entourant complètement la cellule; les intervalles entre les couples sont également identiques. On démontre que, si cette distribution est réalisée avec un nombre suffisant de thermocouples, la force électromotrice de la pile détectrice est alors constamment proportionnelle au flux de chaleur qui s'échappe de la cellule, quelle que soit la distribution des températures à la surface et à l'intérieur de celle-ci (2).

Généralement, nous associons entre eux deux éléments identiques que l'on maintient à chaque instant à la même température (celle-ci pouvant varier un peu au cours du temps). Dans la cellule de l'un (cellule-laboratoire) on produit le phénomène à étudier; l'autre élément sert de témoin. On opère ainsi par comparaison et on élimine ainsi l'influence des fluctuations de la température de l'enceinte externe. En l'absence de tout phénomène thermique dans la cellule-laboratoire, on enregistre un « zéro expérimental » remarquablement constant.

On peut utiliser le microcalorimètre de deux façons :

— soit en *compensant* à tout moment l'échauffement de *l'enceinte intérieure* par effet Peltier, ce qui permet d'étudier le phénomène à température constante;

— soit par simple enregistrement des variations thermiques de cette enceinte, d'ailleurs très faibles (généralement de l'ordre de 10^{-3} degré).

C'est ce dernier cas que nous étudions ici. On se trouve dans des conditions constantes de conductibilité et de diffusivité thermiques.

II. — Position du probléme à résoudre : recherche de la courbe de thermogénèse $W = f(t)$ à partir de la courbe enregistrée $\theta = g(t)$.

Dans le cas considéré, l'appareil enregistre une courbe donnant, en fonction du temps porté en abscisse, une ordonnée proportionnelle à la force électromotrice de la pile thermoélectrique détectrice, et, par conséquent, à la différence de température entre les soudures internes et externes. L'enceinte

externe est supposée à une température uniforme et constante, que nous prendrons comme zéro.

En réalité la température de l'enceinte interne peut ne pas être uniforme. Nous définissons alors comme température θ de l'enceinte interne la moyenne des températures θ_p des soudures en contact avec cette enceinte, soit $\theta = \Sigma\theta_p/n$, n étant le nombre des soudures. Pour le petit intervalle de température utilisé, on a pour chaque soudure :

$$e_p = A\theta_p$$

e_p étant la force électromotrice résultant de θ_p et A une constante, si les couples sont identiques et régulièrement répartis. La force électromotrice thermoélectrique totale E a pour valeur :

$$E = \Sigma e_p = A\Sigma\theta_p = An\theta$$

La courbe enregistrée est donc à un facteur constant près :

$$\theta = g(t) \qquad (1)$$

Mais cette courbe ne représente pas fidèlement la puissance calorifique W produite au sein de la cellule en fonction du temps, parce que les phénomènes diffusifs sont essentiellement amortis. La courbe de la thermogénèse étant donnée par :

$$W = f(t) \qquad (2)$$

le problème à résoudre est donc celui d'obtenir la courbe (2) *à partir de la courbe enregistrée* (1).

Exemples de courbes enregistrées.

a) *Cas d'une puissance thermique* W *constante, produite dans la cellule pendant un temps très long* [3].

Supposons qu'à l'instant zéro on commence à produire dans la cellule une puissance thermique constante W, puis qu'on la supprime brusquement après une longue durée de chauffage u. On enregistre la dernière courbe donnée par la figure 1, dont la branche montante est *approximativement* exponentielle, d'équation :

$$\theta = \theta_0(1 - e^{-\omega t}) \quad \ldots \qquad (3)$$

et la branche terminale, après un palier $\theta = \theta_0$, a pour expression :

$$\theta = \theta_0 \, . \, e^{-\omega(t-u)} \qquad (4)$$

Le coefficient ω est une constante du calorimètre pour un montage déterminé [4]. Son inverse $\frac{1}{\omega} = \tau$ s'appelle la *constante de temps* du calorimètre [5]

Avec nos appareils les plus courants τ est de l'ordre de 8 minutes. La valeur θ_0 est atteinte pratiquement (au centième près) au bout d'un temps de chauffage $u = 4\tau$.

b) *Cas où l'on produit une puissance thermique constante* W *pendant un temps relativement court.*

Si l'on applique la puissance thermique W pendant une durée de l'ordre de grandeur de la constante de temps ou d'une fraction de celle-ci, on obtient les courbes enregistrées représentées sur la figure 1.

On constate que ces courbes présentent un maximum très aigu lorsque la durée u de production de la puissance W est brève. Nous avons montré [6] que, dans ce cas, l'ordonnée du maximum est proportionnelle à la quantité totale de chaleur produite $Q = \int_0^u W \, . \, du$. Cette propriété, qui exprime la possibilité d'emploi du calorimètre en « balistique » est vérifiée à 1 % près lorsque la durée u est comprise entre zéro et $\frac{\tau}{4}$ environ. La figure 1 montre les différences entre les courbes θ (en trait plein) et les courbes W (en trait mixte).

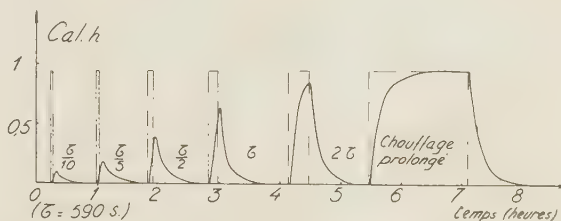


Fig. 1. — Enregistrement en fonction du temps t d'une puissance thermique W constante pendant les durées :

$$\frac{\tau}{10}, \; \frac{\tau}{5}, \; \frac{\tau}{2}, \; \tau, \; 2\tau$$

et chauffage prolongé; τ étant la constante de temps de l'appareil.
— La courbe en trait pointillé présente $W = f(t)$.
— La courbe en trait plein est la courbe enregistrée.

Dans beaucoup de circonstances, la « courbe de choc » peut être analysée par deux exponentielles :

$$\theta = \lambda(e^{-\omega_1 t} - e^{-\omega_2 t}) \qquad (5)$$

Quand la substance étudiée dans la cellule possède une diffusivité thermique très grande, la courbe est plus aiguë encore et nécessite trois exponentielles :

$$\theta = \lambda_1 \, . \, e^{-\omega_1 t} + \lambda_2 \, . \, e^{-\omega_2 t} + \lambda_3 \, . \, e^{-\omega_3 t} \qquad (6)$$

avec

$$\lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3 = 0$$

Une théorie plus précise montre que dans tous les cas de « choc thermique » la courbe « balistique » représentant la température θ enregistrée en fonction du temps t écoulé depuis le choc est exprimée par

une suite indéfinie de termes exponentiels :

$$\theta = \lambda e^{-\omega_1 t} + \lambda e^{-\omega_2 t} + \ldots$$

Cette élévation de température θ étant proportionnelle à la quantité de chaleur ΔQ infusée au cours du choc, ont peut l'exprimer sous la forme (7)

$$\theta = \Delta Q (a_1 e^{-\omega_1 t} + a_2 e^{-\omega_2 t} + \ldots) \qquad (7)$$

III. — Solution du problème.

A. — Généralités.

1. *Expression de la température.* — Une théorie générale du microcalorimètre E. Calvet a déjà été donnée par Gaston Laville dans deux notes aux C. R. de l'Académie des Sciences (7). Cette théorie, qui utilise la transformation de Laplace, résout à la fois les deux problèmes suivants :

a) Trouver, à partir d'un enregistrement, la quantité de chaleur $q(t)$ dégagée.

b) Corriger l'enregistrement en cas de dérive du zéro.

Elle montre que la réponse $\theta = f(t)$ du calorimètre à une quantité de chaleur ΔQ de courte durée (choc thermique) dégagée dans la cellule, doit s'exprimer par une somme d'exponentielles, qui, dans la pratique, peut se réduire à deux termes. Une seule expérience suffit pour obtenir les constantes qui figurent dans l'équation générale du calorimètre. Nous renvoyons le lecteur aux Notes de G. Laville pour les détails du calcul.

D'autre part, l'un de nous est arrivé aux mêmes conclusions théoriques par l'étude expérimentale au moyen d'analogies hydrodynamiques (8). L'étude d'un choc thermique produit à l'instant u dans une portion d'un solide (dégagement de chaleur de courte durée à puissance W constante) conduit à un système d'équations différentielles du premier ordre par rapport à la variable t dont la solution générale est

$$\theta = \sum_{p=1}^{\infty} \Delta Q f_p(x,y,z) \cdot e^{-\omega_p (t-u)}$$

Nous pouvons donc écrire que, pour un point quelconque d'un solide (9) limité par une enceinte isotherme, l'élévation de température $d\theta$ due à une impulsion infiniment petite W.du de la source considérée produite au temps u, s'exprime au temps t par :

$$d\theta = \mathrm{W} \cdot du (a_1 \cdot e^{-\omega_1 (t-u)} + a_2 \cdot e^{-\omega_2 (t-u)} + \ldots) \qquad (8)$$

Pour un chauffage long et complexe, W est fonction du temps de chauffage u. Nous distinguons ce temps u et le temps *d'observation* t, pour éviter les erreurs possibles d'intégration. Le temps écoulé depuis l'instant u, où s'est produit le chauffage W.du, jusqu'à l'instant t, étant t-u, on a par intégration (10) pour $\theta = f(t)$:

$$\theta = a_1 \int_0^t \mathrm{W} \cdot e^{-\omega_1 (t-u)} \cdot du + a_2 \int_0^t \mathrm{W} \cdot e^{-\omega_2 (t-u)} \cdot du + \ldots \qquad (9)$$

ou encore :

$$\theta = \theta_1 + \theta_2 + \ldots \qquad (10)$$

en considérant la température θ comme la somme de « températures partielles » θ_1, θ_2, ..., θ_p, ... définies par :

$$\theta_p = a_p \int_0^t \mathrm{W} \cdot e^{-\omega_p (t-u)} \cdot du = a_p \cdot e^{-\omega_p t} \int_0^t \mathrm{W} \cdot e^{+\omega_p u} \cdot du. \qquad (11)$$

2. *Expression des dérivées successives de θ par rapport à t.* — De la formule (11) on peut tirer les dérivées successives des températures partielles θ_p par rapport au temps t :

$$\theta'_p = -\omega_p \cdot a_p \cdot e^{-\omega_p t} \cdot \int_0^t \mathrm{W} \cdot e^{+\omega_p u} \cdot du + a_p \cdot \mathrm{W}_{(u=t)} \qquad (12)$$

ce qui peut s'exprimer :

$$\theta'_p = -\omega_p \theta_p + a_p \cdot \mathrm{W}_{(t)} \qquad (13)$$

Il en résulte pour les dérivées suivantes :

$$\begin{aligned} \theta''_p &= \omega^2_p \theta_p - a_p \cdot \omega_p \cdot \mathrm{W} + a_p \cdot \mathrm{W}' \\ \theta'''_p &= -\omega^3_p \cdot \theta_p + a_p \cdot \omega^2_p \cdot \mathrm{W} - a_p \cdot \omega_p \cdot \mathrm{W}' + a_p \cdot \mathrm{W}'' \\ &\ldots\ldots\ldots\ldots \end{aligned} \qquad (14)$$

Les dérivés successives de θ peuvent donc s'écrire :

$$\begin{aligned} -\theta' &= \omega_1 \cdot \theta_1 + \omega_2 \cdot \theta_2 + \ldots - (a_1 + a_2 + \ldots)\mathrm{W} \\ +\theta'' &= \omega_1^2 \cdot \theta_1 + \omega_2^2 \cdot \theta_2 + \ldots - (a_1 \cdot \omega_1 + a_2 \cdot \omega_2 \\ &\quad + \ldots)\mathrm{W} + (a_1 + a_2 + \ldots)\mathrm{W}' \\ -\theta''' &= \omega_1^3 \cdot \theta_1 + \omega_2^3 \cdot \theta_2 + \ldots - (a_1 \cdot \omega_1^2 + a_2 \cdot \omega_2^2 \\ &\quad + \ldots)\mathrm{W} + (a_1 \cdot \omega_1 + \ldots)\mathrm{W}'' + (a_1 + \ldots)\mathrm{W}''' \\ &\ldots\ldots\ldots\ldots \end{aligned} \qquad (15)$$

On peut toujours simplifier ces équations. En effet, pour $t = 0$ $\theta = 0$. Il en résulte d'après (7) que

$$a_1 + a_2 + a_3 + \ldots = 0 \qquad (16)$$

Au lieu de (15), il en résulte les équations suivantes pour θ et ses dérivées :

$$\begin{aligned} \theta &= \theta_1 + \theta_2 + \ldots \\ -\theta' &= \omega_1 \theta_1 + \omega_2 \theta_2 + \ldots \\ \theta'' &= \omega_1^2 \theta_1 + \omega_2^2 \theta_2 + \ldots - (a_1 \cdot \omega_1 + a_2 \cdot \omega_2 \ldots)\mathrm{W} \\ &\ldots\ldots\ldots\ldots \end{aligned} \qquad (17)$$

On voit facilement la loi de récurrence.

3. *Marche suivie pour la solution du problème.* — Le problème est celui-ci : on enregistre, en fonction du temps, la courbe représentant la température θ en un point du calorimètre. Celle-ci est due à une source chaude de puissance variable au cours du temps. Peut-on, à partir de la courbe θ, trouver la fonction W?

Oui, si l'on arrive à démêler, en θ, une des températures partielles, θ_1 par exemple. En effet, si l'on connaît θ_1, on peut facilement calculer W d'après (13) :

$$W = \frac{\omega_1}{a_1}\theta_1 + \frac{1}{a_1}\theta'_1 \qquad (18)$$

Nous allons montrer qu'on peut toujours arriver à isoler θ_1 *et donc à trouver* W.

On supposera connue expérimentalement la courbe balistique (7) dont l'analyse permet facilement la connaissance de tous les coefficients a et ω. En effet, dans la série (7), les termes de rang élevé décroissent rapidement avec le temps. La branche terminale de la courbe (7) ne représente donc que θ_1, ce qui permet de connaître a_1 et ω_1. En ôtant θ_1 de la fonction (7) (ce qui peut se faire graphiquement) on obtient une nouvelle courbe dont la branche terminale ne représente que θ_2, d'où a_2 et ω_2, et ainsi de suite.

4. *Conditions entre les coefficients.* — On démontre [11] que, pour la valeur exacte *théorique* donnée par (7) on a les relations suivantes entre les coefficients en nombre infini :

$$\begin{aligned} &a_1 + a_2 + a_3 + \dots = 0 \\ &a_1\omega_1 + a_2\omega_2 + a_3\omega_3 + \dots = 0 \\ &\dots\dots \\ &a_1\omega_1^p + a_2\omega_2^p + a_3\omega_3^p + \dots = 0 \\ &\dots\dots \end{aligned} \qquad (19)$$

En d'autres termes, p étant un nombre extrêmement grand, les p premières dérivées de θ par rapport au temps sont nulles à l'origine pour la courbe balistique. Ces relations pourront s'appliquer ou non aux courbes balistiques expérimentales enregistrées.

En général, ces courbes s'expriment *pratiquement* par moins de quatre exponentielles. Lorsqu'on étudie la température en un point voisin de la périphérie du solide envisagé, ou lorsque la cellule du calorimètre est peu conductrice, on peut se contenter de *deux* exponentielles [12], l'un des termes étant positif, l'autre négatif ($a_1 + a_2 = 0$) Lorsqu'on se rapproche de la source de chaleur, ou lorsque la cellule est très conductrice, la courbe enregistrée présente une pointe très aiguë, qui, pour être correctement représentée, nécessite au moins trois exponentielles; si l'on se borne à ce dernier nombre, on trouve que les deux premiers termes sont positifs et le dernier négatif. On a :

$$\theta = M_1 . e^{-\omega_1 t} + M_2 . e^{-\omega_2 t} - M_3 . e^{-\omega_3 t} \qquad (20)$$

M_1, M_2 et M_3 sont des coefficients *positifs* remplaçant les a.W. *du* de l'expression (8). On a bien :

$$M_1 + M_2 + (-M_3) = 0 \qquad (21)$$

puisque, pour $t = 0$ on doit avoir $\theta = 0$; mais on ne peut avoir en même temps

$$M_1 . \omega_1 + M_2 . \omega_2 + (-M_3) . \omega_3 = 0$$

puisque $\omega_1 < \omega_2 < \omega_3$. Il est donc évident que dans ce cas les relations (19) ne peuvent se vérifier.

Nous traiterons donc le problème pour les deux cas différents :

— Les relations (19) sont vérifiées.
— Les relations (19) ne sont pas vérifiées.

B. — Cas où les relations (19) sont vérifiées. Solution.

1. *Equations fondamentales et règle de résolution.* — Dans ce cas, les équations (17) sont encore simplifiées et ne contiennent pas de terme en W. On a pour la courbe θ enregistrée :

$$\begin{aligned} \theta &= \theta_1 + \theta_2 + \theta_3 + \dots\dots \\ -\theta' &= \omega_1 . \theta_1 + \omega_2 . \theta_2 + \omega_3 . \theta_3 + \dots\dots \\ \theta'' &= \omega_1^2 . \theta_1 + \omega_2^2 . \theta_2 + \omega_3^2 . \theta_3 + \dots\dots \\ &\dots\dots \\ (-1)^p . \theta^{(p)} &= \omega_1^p . \theta_1 + \omega_2^p . \theta_2 + \omega_3^p . \theta_3 + \dots \\ &\dots\dots \end{aligned} \qquad (22)$$

Dans ce système on connaît : θ et ses dérivées, d'après la courbe enregistrée; les valeurs des ω et des a mesurées à partir d'une courbe enregistrée relative à un choc thermique. On peut donc calculer θ_1. Si la courbe balistique est connue avec n exponentielles, on posera n équations dans le système (22) avec n températures partielles, n coefficients ω et $(n - 1)$ dérivations de θ.

En résolvant (22) par rapport à θ_1, on trouve :

$$\theta_1 = f_1(\theta, \theta', \theta'', \dots\dots \theta^{(n-1)}) \qquad (23)$$

où f_1 est une fonction linéaire du premier degré en θ ou ses dérivées; en reportant cette valeur de θ_1 dans l'équation (18) on trouve W, fonction linéaire du premier degré des mêmes variables. Le problème est donc toujours possible.

2. — *Calcul dans le cas de n exponentielles (n fini).* Le système (22) devient :

$$\begin{aligned} \theta &= \theta_1 + \theta_2 + \dots\dots + \theta_n \\ -\theta' &= \omega_1 . \theta_1 + \omega_2 . \theta_2 + \dots\dots + \omega_n . \theta_n \\ &\dots\dots \\ (-1)^{n-1} . \theta^{(n-1)} &= \omega_1^{n-1} . \theta_1 + \omega_2^{n-1} . \theta_2 + \dots + \omega_n^{n-1} . \theta_n \end{aligned} \qquad (24)$$

d'où l'expression de θ_1 :

$$\theta_1 = \frac{\begin{vmatrix} \theta & 1 & 1 & \dots\dots & 1 \\ -\theta' & \omega_2 & \omega_3 & \dots\dots & \omega_n \\ \theta'' & \omega_2^2 & \omega_3^2 & \dots\dots & \omega_n^2 \\ . & . & . & \dots\dots & . \\ . & . & . & \dots\dots & . \\ & & & \dots\dots & . \\ (-1)^{n-1} \times \theta^{(n-1)} & \omega_2^{n-1} & \omega_3^{n-1} & \dots\dots & \omega_n^{n-1} \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} 1 & 1 & 1 & \dots\dots & 1 \\ \omega_1 & \omega_2 & \omega_3 & \dots\dots & \omega_n \\ \omega_1^2 & \omega_2^2 & \omega_3^2 & \dots\dots & \omega_n^2 \\ . & . & . & \dots\dots & . \\ & . & . & \dots\dots & . \\ & . & . & \dots\dots & . \\ \omega_1^{n-1} & \omega_2^{n-1} & \omega_3^{n-1} & \dots\dots & \omega_n \end{vmatrix}} \qquad (25)$$

on peut exprimer θ_1 de la façon suivante :

$$\{ P_2^n(\omega_p - \omega_1 \} \theta_1 = \theta^{(n-1)} + \{ S_2^n(\omega_p) \} \theta^{(n-2)} + \{ S_2^n(\omega_p . \omega_q) \} \theta^{(n-3)} + \{ S_2^n(\omega_p . \omega_q . \omega_r) \} \theta^{(n-4)} + \dots + (\omega_2 . \omega_3 . \dots \omega_n)\theta \qquad (26)$$

avec les conventions d'écriture suivantes :

$P_2^n(\omega_p - \omega_1)$ = produit, entre eux, de tous les binômes que l'on obtient en faisant varier p de 2 à n.

$S_2^n(\omega_p)$ = somme de tous les termes ω_p obtenus en faisant varier p de 2 à n.

$S_2^n(\omega_p . \omega_q)$ = somme de tous les produits où les ω_p et les ω_q sont obtenus de la même façon, avec la condition $q > p$ (et donc q varie de 3 à n).

... etc.

En reportant cette valeur de θ_1 dans l'équation (18) on trouve pour W :

$$a_1 . P_2^n(\omega_p - \omega_1) . W = \theta^{(n)} + S_1^n(\omega_p) . \theta^{(n-1)} + S_1^n(\omega_p . \omega_q) . \theta^{(n-2)} + \dots + \omega_1 . \omega_2 . \omega_3 \dots \omega_n . \theta \qquad (27)$$

Les coefficients P et S sont *caractéristiques du solide* et sont calculés une fois pour toutes. Le problème est donc algébriquement résolu quel que soit le nombre d'exponentielles ayant servi à analyser la courbe balistique.

Nous allons, en outre, par l'analyse de courbes à deux et à trois exponentielles, montrer qu'il existe une construction très simple des courbes W, *quel que soit le nombre d'exponentielles.*

3. *Cas ou la courbe balistique s'analyse avec deux exponenteilles seulement : résolution graphique.*

Dans ce cas, (24, 26 et 27) deviennent :

$$\theta = \theta_1 + \theta_2$$
$$-\theta' = \omega_1 . \theta_1 + \omega_2 . \theta_2 \qquad (28)$$

$$\frac{(\omega_2 - \omega_1)}{\omega_2} \theta_1 = \theta + \frac{1}{\omega_2} \theta' \qquad (29)$$

$$a_1(\omega_2 - \omega_1)W = \omega_1 . \omega_2 . \theta + (\omega_1 + \omega_2)\theta' + \theta'' \qquad (30)$$

On peut donc *calculer* facilement W. Mais il est encore *plus simple* de *construire* graphiquement cette courbe à partir de la courbe θ.

A l'aide de l'équation (29) nous construisons *d'abord la courbe* θ_1, à partir de la courbe θ, comme suit :

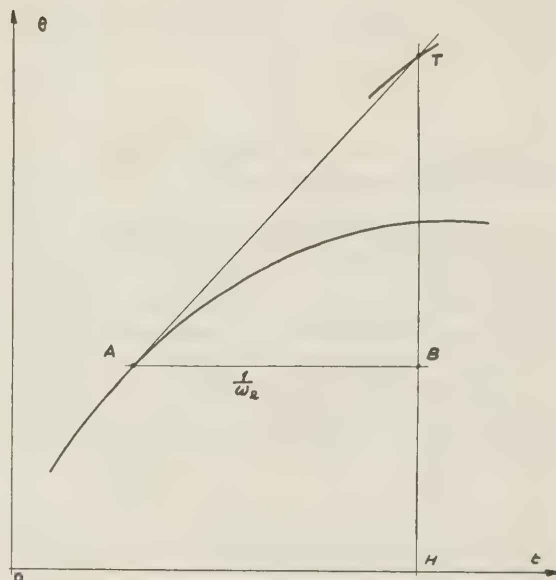


Fig. 2. — Construction de la courbe W à partir de la courbe θ.

Soit un point A de la courbe θ (fig. 2). Menons AB paralèlle à $\overline{Ot}$ et tel que $\overline{AB} = \frac{1}{\omega_2}$. Construisons d'autre part la tangente AT à la courbe θ et HBT perpendiculaire à AB.

Le vecteur $\overline{HB}$ représente θ et le vecteur $\overline{BT}$ représente $\frac{1}{\omega_2} \theta'$. L'ordonnée de T représente donc toujours, avec un décalage *constant* de $\frac{1}{\omega_2}$ pour les abscisses, la valeur $\theta + \frac{1}{\omega_2} \theta'$, c'est-à-dire, d'après (29), l'expression $\frac{\omega_2 - \omega_1}{\omega_2} \theta_1$.

A un facteur constant près, et avec un décalage $\frac{1}{\omega_2}$ *des abscisses, les points* T *obtenus représentent la courbe* $\theta_1 = f_1(t)$.

A partir de cette courbe, on construit W de façon tout à fait analogue, à partir de l'équation (18) ainsi modifiée :

$$\frac{a_1}{\omega_1} W = \theta_1 + \frac{1}{\omega_1} \theta'_1 \qquad (31)$$

qui est formellement semblable à l'équation (29). Il suffit, donc de faire la même construction, mais en employant $\frac{1}{\omega_1}$ au lieu de $\frac{1}{\omega_2}$.

A un facteur constant près $\frac{a_1(\omega_2 - \omega_1)}{\omega_1 . \omega_2}$ *et avec un décalage des abscisses* $\left(\frac{1}{\omega_1} + \frac{1}{\omega_2}\right)$ *on obtient les points de la courbe* W.

Il est important de remarquer que la construction $y + \frac{1}{\omega} y'$ est donnée directement et automatiquement par d'excellents appareils. On peut avoir ainsi en quelques minutes W à partir d'une courbe θ aussi compliquée que l'on peut imaginer.

4. *Résolution dans le cas de 3 exponentielles. — Passage à n exponentielles.* Pour 3 exponentielles, le système (24) devient :

$$\begin{aligned} \theta &= \theta_1 + \theta_2 + \theta_3 \\ -\theta' &= \omega_1 . \theta_1 + \omega_2 . \theta_2 + \omega_3 . \theta_3 \\ \theta'' &= \omega_1^2 . \theta_1 + \omega_2^2 . + \omega_3^2 . \theta_3 \end{aligned} \qquad (32)$$

ce qui donne, pour l'expression de θ_1 :

$$(\omega_2 - \omega_1)(\omega_3 - \omega_1)\theta_1 = \omega_2 . \omega_3 . \theta + (\omega_2 + \omega_3)\theta' + \theta'' \quad (33)$$

Posons :

$$(\omega_2 - \omega_1)(\omega_3 - \omega_1)\theta_1 = m . u + u' \qquad (34)$$

u étant une fonction auxiliaire de t telle que

$$u = l . \theta + \theta' \qquad (35)$$

en transportant l'expression de u, et celle de u' que l'on en déduit, dans l'équation (34), on trouve un deuxième membre en θ, θ' et θ'' qui doit être identique au deuxième membre de l'équation (33). D'où :

$$\begin{aligned} m . l &= \omega_2 . \omega_3 \\ m + l &= \omega_2 + \omega_3 \end{aligned} \qquad (36)$$

m et l étant interchangeables, nous posons :

$$\begin{aligned} l &= \omega_3 \\ m &= \omega_2 \end{aligned} \qquad (37)$$

on a donc, d'après (35), (36), et (31) :

$$\begin{aligned} \frac{1}{\omega_3} u &= \theta + \frac{1}{\omega_3} \theta' \\ \frac{(\omega_2 - \omega_1)(\omega_3 - \omega_1)}{\omega_2 . \omega_3} \theta_1 &= u + \frac{1}{\omega_2} u' \\ \frac{a_1(\omega_2 - \omega_1)(\omega_3 - \omega_1)}{\omega_1 . \omega_2 . \omega_3} \mathrm{W} &= \theta_1 + \frac{1}{\omega_1} \theta'_1 \end{aligned} \qquad (38)$$

Il en résulte cette conséquence remarquable qu'on obtient $\frac{a_1(\omega_2 - \omega_1)(\omega_3 - \omega_1)}{\omega_1 . \omega_2 . \omega_3}$ W, c'est-à-dire W à un facteur constant près, par trois constructions successives, extrêmement simples et toutes semblables, toutes de la forme $y + \frac{1}{\omega} y'$, où ω est successivement ω_3, ω_2 et ω_1. *Ces constructions peuvent être réalisées automatiquement.*

Sans calcul compliqué, on voit maintenant une loi de récurrence extrêmement simple :

Lorsque la représentation de la courbe balistique nécessite n exponentielles, il suffit, pour obtenir W *à partir d'une courbe enregistrée, de faire n constructions de la forme* $y + \frac{1}{\omega} y'$, *les* ω *étant successivement*

$$\omega_n, \ \omega_{n-1}, \ \ldots \omega_1.$$

On obtient ainsi la valeur de

$$\frac{a_1(\omega_2 - \omega_1)(\omega_3 - \omega_1) \ldots (\omega_n - \omega_1)}{\omega_1 . \omega_2 . \ldots \omega_n} \mathrm{W},$$

c'est-à-dire la valeur de W *à un facteur constant près.*

Donc, dans l'hypothèse où les relations (19) sont vérifiées, si l'on connaît la courbe de choc thermique pour un point du solide, on peut avoir de manière précise la forme et la valeur de $\mathrm{W} = g(u)$, c'est-à-dire de la thermogénèse. Aucune restriction n'a été faite sur la forme de W, qui peut être quelconque. Le cas où W n'obéit pas aux conditions de DIRICHLET est d'ailleurs *physiquement* impossible.

C. — Solution du problème dans le cas le plus général où les relations (19) ne sont pas vérifiées.

1. *Marche générale de la résolution.* — Pour trouver θ, on doit utiliser, non plus les relations (22) ou (24), mais les relations (17). Il est clair, d'après ces équations, qu'au lieu d'avoir :

$$\theta_1 = \mathrm{F}(\theta, \theta', \theta'', \ \ldots \ \theta^{(n-1)}) \qquad (39)$$

et donc

$$\frac{a_1}{\omega_1} \mathrm{W} = \mathrm{F}(\theta, \theta', \theta'', \ldots) + \frac{1}{\omega_1} \mathrm{F}'(\theta, \theta', \theta'' \ldots) \quad (40)$$

où F et F′ sont des fonctions linéaires du premier degré de θ, θ', θ''..., on a :

$$\theta_1 = \mathrm{F}(\theta, \theta', \theta'' \ldots) + \mathrm{G}(\mathrm{W}, \mathrm{W}', \mathrm{W}'' \ldots) \qquad (41)$$

où F et G sont des fonctions linéaires du premier degré, la première de θ, θ', θ''... $\theta^{(n-1)}$, la seconde de W, W′, ... W^{n-3}. Il en résulte, d'après (31) :

$$\frac{a_1}{\omega_1} \mathrm{W} = (\mathrm{F} + \mathrm{G}) + \frac{1}{\omega_1} (\mathrm{F}' + \mathrm{G}') \qquad (42)$$

Comme F et G sont des fonctions linéaires, F′ et G′

le sont aussi et on peut écrire (Ψ étant une nouvelle fonction de t, et les b étant des coefficients constants) :

$$b_0 . \mathrm{W} + b_1 . \mathrm{W}' + b_2 . \mathrm{W}'' + \ldots = \Psi + \frac{1}{\omega_1} \Psi' \quad (43)$$

Résoudre le problème consiste à calculer, ou mieux à construire *comme précédemment*, la fonction du temps $\Psi + \frac{1}{\omega_1} \Psi'$ [relation donnée par (40)] — que nous, pouvons symboliser par $\phi(t)$ —, puis à calculer ou à construire W à partir de ϕ en utilisant l'équation :

$$b_0 . \mathrm{W} + b_1 . \mathrm{W}' + b_2 . \mathrm{W}'' + \ldots = \phi(t) \quad (44)$$

$\phi(t)$ ainsi que les coefficients b sont connus.

Le problème est difficile à résoudre algébriquement, sinon généralement impossible. *Mais la solution graphique est simple.* Nous allons la donner pour le cas de trois exponentielles, puis nous l'étendrons à n exponentielles, *c'est-à-dire au cas le plus général qui puisse exister.*

2. — *Cas de trois exponentielles. Formules.* On a alors, d'après les relations (17)

$$\begin{aligned} \theta &= \theta_1 + \theta_2 + \theta_3 \\ -\theta' &= \omega_1 . \theta_1 + \omega_2 . \theta_2 + \omega_3 . \theta_3 \\ \theta'' &= \omega_1^2 . \theta_1 + \omega_2^2 . \theta_2 + \omega^2_3 . \theta_3 - (a_1 . \omega_1 \\ &\qquad + a_2 . \omega_2 + a_3 . \omega_3)\mathrm{W} \end{aligned} \quad (45)$$

Nous posons :

$$-(a_1 . \omega_1 + a_2 . \omega_2 + a_3 . \omega_3) = \alpha \quad (\alpha \text{ est positif}) \quad (46)$$

La solution s'obtient directement en remplaçant θ'' par $\theta'' + \alpha \mathrm{W}$ dans (33)

$$\begin{aligned} \theta_1 = {} & \frac{\omega_2 . \omega_3}{(\omega_2 - \omega_1)(\omega_3 - \omega_1)} \theta + \frac{\omega_2 + \omega_3}{(\omega_2 - \omega_1)(\omega_3 - \omega_1)} \theta' \\ & + \frac{1}{(\omega_2 - \omega_1)(\omega_3 - \omega_1)} \theta'' + \frac{1}{(\omega_2 - \omega_1)(\omega_3 - \omega_1)} \alpha \mathrm{W} \end{aligned} \quad (47)$$

et :

$$\begin{aligned} \frac{a_1}{\omega_1} \mathrm{W} = {} & \frac{\omega_1 . \omega_2 . \omega_3}{\omega_1(\omega_2 - \omega_1)(\omega_3 - \omega_1)} \theta + \frac{\omega_1\omega_2 + \omega_1\omega_3 + \omega_2\omega_3}{\omega_1(\omega_2 - \omega_1)(\omega_3 - \omega_1)} \theta' \\ & + \frac{\omega_1 + \omega_2 + \omega_3}{\omega_1(\omega_2 - \omega_1)(\omega_3 - \omega_1)} \theta'' + \frac{1}{\omega_1(\omega_2 - \omega_1)(\omega_3 - \omega_1)} \theta''' \\ & + \frac{\alpha . \omega_1}{\omega_1(\omega_2 - \omega_1)(\omega_3 - \omega_1)} \mathrm{W} + \frac{\alpha}{\omega_1(\omega_2 - \omega_1)(\omega_3 - \omega_1)} \mathrm{W}' \end{aligned} \quad (48)$$

d'où :

$$\begin{aligned} & \frac{a_1(\omega_2 - \omega_1)(\omega_3 - \omega_1) - \alpha . \omega_1}{\omega_1(\omega_2 - \omega_1)(\omega_3 - \omega_1)} \mathrm{W} \\ & \qquad - \frac{\alpha}{\omega_1(\omega_2 - \omega_1)(\omega_3 - \omega_1)} \mathrm{W}' = \phi(t) \end{aligned} \quad (49)$$

En exprimant α par sa valeur (46) dans le coefficient de W et en remarquant que $a_1 + a_2 + a_2 = 0$, on obtient :

$$\mathrm{W} + \frac{1}{\Omega} \mathrm{W}' = \varphi(t) \quad (50)$$

avec :

$$\Omega = \frac{a_1 . \omega_2 . \omega_3 + a_2 . \omega_3 . \omega_1 + a_3 . \omega_1 . \omega_2}{\alpha} \quad (51)$$

et

$$\varphi(t) = \frac{\omega_1(\omega_2 - \omega_1)(\omega_3 - \omega_1)}{a_1 . \omega_2 . \omega_3 + a_2 . \omega_3 . \omega_1 + a_3 . \omega_1 . \omega_2} \phi(t) = \beta . \phi(t) \quad (52)$$

Les coefficients Ω et β sont des *constantes* faciles à calculer d'après les exposants et les coefficients de la courbe balistique, $\phi(t)$ est également calculable d'après θ et les mêmes coefficients.

Quant à la *construction* de la courbe ϕ à partir de θ, elle est extrêmement facile : on peut s'en rendre compte par la comparaison des équations du chapitre précédent (relations (19) vérifiées) et celles du présent chapitre, cette construction est *exactement la même* que celle de W dans le cas où $\mathrm{G} = 0$. On peut donc avoir ainsi $\varphi(t)$ qui n'est autre que ϕ à un facteur constant près.

3. *Cas de trois exponentielles (suite). Construction de* W. — La résolution algébrique de (50) est difficile, voire impossible. Mais on peut toujours *construire* la courbe W en fonction du temps, pourvu que l'on connaisse la valeur de W à un moment donné. Souvent $\mathrm{W} = 0$ pour $t = 0$.

Soit A_0 le point connu de W au temps t_0 (fig. 3), et

fig. 3. — Construction de la courbe W à partir de la courbe φ.

B_0 le point correspondant de $\varphi(t)$. On mène $\overline{\mathrm{B}_0\mathrm{C}_0} = \frac{1}{\Omega}$

et l'on joint A_0C_0. On obtient ainsi la tangente à la courbe W en A_0. En effet, $I_0C_0 = \frac{1}{\Omega} \operatorname{tg} \gamma$, et l'on a bien, si $\operatorname{tg}\gamma = \frac{dW}{dt}$:

$$\overline{K_0B_0} = \overline{K_0A_0} + \overline{A_0B_0} = \overline{K_0A_0} + \overline{I_0C_0} = W + \frac{1}{\Omega} W' \tag{53}$$

On peut construire ainsi un point A_1, assez proche de A_0 pour que la tangente à la courbe W se confonde avec la courbe elle-même entre A_0 et A_1; et l'on recommence la même construction à partir de A_1, et ainsi de suite.
Le problème est résolu.

4. *Passage à n exponentielles.* — D'après (44) nous avons vu qu'on a entre W et $\varnothing$ une relation de la forme :

$$b_0 . W + b_1 . W' + b_2 . W'' + \ldots = \theta(t)$$

Par un procédé analogue à celui employé pour la construction de W dans le chapitre précédent [équations (38)] on peut poser, en prenant des fonctions auxiliaires u, v,...w :

$$\begin{aligned} u + l . u' &= \theta(t) \\ v + m . v' &= u(t) \\ &\ldots\ldots\ldots \\ W + p . W' &= w(t) \end{aligned} \tag{54}$$

On construira u, puis v, et ainsi de suite, en procédant $(n - 2)$ fois.

En définitive, à partir d'une courbe enregistrée θ quelconque, on pourra toujours trouver W, si l'on connaît la courbe balistique, et si l'on a quelques indications sur W, en particulier si pour $t = 0$, $W = 0$ et $\theta = 0$.

IV. — Conclusion : Possibilité d'une thermocinétique calorimétrique. Extension de la méthode.

1. *Vérification expérimentale des solutions précédentes.* — Nous avons effectué de nombreuses vérifications de la méthode précédente au moyen du dispositif suivant :

Une résistance électrique de chauffage R étant placée dans la cellule d'un microcalorimètre, on faisait varier, de façon quelconque, la tension V appliquée aux bornes de cette résistance au moyen d'un rhéostat. La tension V était enregistrée au moyen d'un potentiomètre enregistreur. On en déduisait la courbe donnant $W = \frac{V^2}{R}$ en fonction du temps. On comparait cette courbe à la courbe obtenue, à partir de l'enregistrement de θ, au moyen des transformations exposées ci-dessus.

Pour des cellules-laboratoires contenant des liquides ou des substances solides dont la conductivité est relativement faible, la courbe balistique est correctement représentée par 2 exponentielles et la comparaison des courbes W avec les courbes θ simplement corrigées comme exposé (B, n° 3) montre une excellente coïncidence.

Lorsque la cellule-laboratoire est remplie par un corps bon conducteur (par exemple lorsque c'est un cylindre de cuivre), la courbe balistique n'est correctement représentée que par une somme de trois exponentielles. Après correction, les courbes θ enregistrées montrent aussi une excellente concordance avec les courbes réelles donnant la puissance W développée dans l'axe de la cellule.

Nous avons ainsi analysé des courbes $W = f(t)$ de forme quelconque : en créneaux, en dents de scie, etc., et toujours les résultats ont concordé avec la théorie.

2. *Possibilité d'une thermocinétique rapide.* — Jusqu'ici, on considérait le microcalorimètre E. Calvet comme un appareil permettant d'étudier seulement la thermocinétique des *phénomènes lents*. Or, l'analyse des courbes θ a révélé que les phénomènes thermiques *rapides* peuvent aussi être correctement étudiés. On est limité uniquement par l'inertie des transmissions mécaniques et par la difficulté de lecture des tout petits enregistrements. On a pu ainsi *mettre en évidence* des variations de W de durée ou de période de l'ordre de 10 s, en se servant d'un appareillage standard. Avec un équipement spécial, on peut espérer l'ordre de la seconde.

3. *Dernière précision.* — En concordance avec ce que nous avons exposé plus haut, une conclusion à première vue paradoxale s'est dégagée de nos essais : il n'est pas bon que les thermocouples enregistreurs soient trop proches de la source, c'est-à-dire séparés d'elle par une résistance thermique trop faible. Il vaut mieux avoir des courbes plus amorties, parce qu'alors la courbe balistique s'analyse avec deux exponentielles et la construction de la courbe W est plus facile. On peut donc être amené à interposer un isolant thermique entre la source et les thermocouples.

4. *Extension de la méthode.* — Notre méthode a été initialement conçue pour l'analyse des courbes θ enregistrées au microcalorimètre. Elle s'étend à toute courbe qui relève des équations de la diffusion dans une configuration (champ, lignes de flux, etc.) stable. Elle dépasse amplement le domaine des phénomènes thermiques, et elle est susceptible d'applications extrêmement nombreuses.

BIBLIOGRAPHIE

(1) On trouvera la description complète du Microcalorimètre E. Calvet, sa théorie et ses applications, dans l'ouvrage de E. Calvet et H. Prat : « Microcalorimétrie. Applications physico-chimiques et biologiques. » Masson et Cie édition 1956.

(2) Cf. *opus. cit.*, p. 26.

(3) Cf. *opus. cit.*, p. 81.

(4) Cf. Camia. — « Conduction de la Chaleur et Analogies hydrodynamiques », *Thèse*, Marseille, 1956.

(5) Cf. Calvet et Prat. — *Opus. cit*, p. 84.

(6) E. Calvet, F. Camia et Mlle Noël. — « Sur l'emploi du Microcalorimètre E. Calvet » *C. R. Ac. Sc.*, 1956, **242**, 2135-2137. Cf. également Calvet et Prat. — *Opus cit.*, p. 90.

(7) Gaston Laville. — « Théorie générale du microcalorimètre Calvet », *C. R. Ac. Sc.*, 1955, 240, 1060.
Gaston Laville. — « Etalonnage expérimental du microcalorimètre Calvet », *C. R. Ac. Sc.*, **240**, 1955, 1195.

(8) F. Camia. — Thèse citée.

(9) Par « solide, nous entendons ici un corps dont les diverses parties sont constamment placées de façon immuable. On peut donc envisager aussi des parties liquides si elles sont parfaitement localisées.

(10) Voir un raisonnement analogue dans E. Calvet, F. Camia et Mlle Noel. — *C. R. Sc.*, **242**, 1956, 2135-2137.

(11) F. Camia. — *C. R. Ac. Sc.*, **244**, 1957, 2897-2898.

(12) Cf. E. Calvet et F. Camia et Mlle M. Noël. — Article cité.

N° 60. — ÉTUDE DE L'ÉVOLUTION DES RÉACTIONS D'OXYDATION EN PHASE GAZEUSE DES HYDROCARBURES SATURÉS PAR L'INTERMÉDIAIRE DU RAYONNEMENT VISIBLE ET ULTRAVIOLET PROCHE QU'ELLES ÉMETTENT

par Michel LUCQUIN

[*Laboratoire de Chimie Générale. Faculté des Sciences de Paris.*]

(*Manuscrit reçu le* 9.9.58.)

SOMMAIRE

L'emploi d'un système avec photomultiplicateur d'électrons pour l'étude des réactions d'oxydation en phase gazeuse permet de suivre en fonction du temps des émissions lumineuses d'intensité moyenne déjà connues, provenant par exemple des « explosions froides », et d'en détecter d'autres, beaucoup plus faibles, liées également à des étapes du mécanisme réactionnel.

Ces observations viennent préciser, mais aussi compliquer, les idées que l'on peut avoir au sujet de la cinétique des réactions d'oxydation en phase gazeuse.

INTRODUCTION

Dans de précédents travaux ([1, 2, 3, 4]) nous avons suivi en fonction du temps l'évolution des réactions d'oxydation en phase gazeuse des hydrocarbures saturés par trois méthodes. Ce sont : l'observation visuelle, les enregistrements de variations de pression et de température.

Comme aucune méthode n'est parfaite nous avons essayé d'en utiliser une quatrième, la variation d'intensité lumineuse.

En dehors des explosions, phénomènes à effets lumineux non ambigus, de nombreux auteurs ont signalé l'existence de luminescences pas très bien définies et plus ou moins biens marquées dans les zones de réaction lente ([5, 6, 7]). On pouvait donc espérer préciser cette question et obtenir éventuellement des faits nouveaux comme cela s'était produit avec les enregistrements de température ([4]).

La méthode que nous allons décrire nous a d'ailleurs permis d'aller au delà des zones de luminescence visibles à l'œil car nous avons constaté que les réactions d'oxydation des hydrocarbures émettent un rayonnement dans n'importe quelles conditions.

Nous avons déjà eu l'occasion de montrer que la réaction d'oxydation est extrêmement complexe, et chaque fois que l'on met en évidence un phénomène mesurable, point singulier, extrémum, point d'inflexion, etc., on s'enfonce un peu plus dans la connaissance de son mécanisme.

La méthode d'enregistrement de l'intensité lumineuse émise par une réaction d'oxydation en phase gazeuse n'a été, malgré sa simplicité, que très peu employée. C'est Ouellet et ses collaborateurs ([8]) qui ont publié les premiers quelques enregistrements provenant d'études préliminaires de flammes froides de l'octane, l'acétaldéhyde et surtout l'éther diéthylique.

Dans la présente étude nous ne nous sommes pas préoccupés de la nature du rayonnement émis. A notre avis, il n'existe plus de problème en ce qui concerne son identification. Nous avons déjà eu l'occasion (1 p. 1 169), en rapprochant les résultats spectroscopiques de différents auteurs de préciser que dans l'oxydation des composés hydrocarbonés il s'agit presque exclusivement du spectre de fluorescence du formaldéhyde. Ceci est vrai aussi bien pour les explosions froides, les réactions lentes de basse et de haute température, que pour les explosions normales. Dans ce dernier type de phénomène lumineux le formaldéhyde cède peu à peu la place à d'autres émetteurs : les radicaux HCO, C_2, CH, OH ainsi que l'émission non quantifiée des particules de carbone, au fur et à mesure de l'augmentation de la concentration en oxygène.

Suivant la nature des phénomènes étudiés, le nombre et les intensités relatives des différentes bandes du spectre de fluorescence du formaldéhyde peuvent varier légèrement.

Le mécanisme de cette émission est très discuté (1 p. 1 169) et n'a pas encore fait l'objet d'une explication complètement satisfaisante.

L'émission lumineuse n'est pas spécifique des

réactions en phase gazeuse. Le rapprochement avec les émissions ultraviolettes des réactions en solution, surtout étudiées par AUDUBERT et ses collaborateurs, et les explications qu'ils en ont donné, pourrait peut-être avoir un certain intérêt.

MÉTHODE ET APPAREILLAGE

Les explosions et réactions lentes ont été réalisées suivant la méthode bien connue de MALLARD et LE CHATELIER. Le mélange gazeux est introduit sous une certaine pression dans un réacteur porté à une certaine température à l'intérieur d'un four. La manière d'opérer a été décrite en détail dans une précédente publication (1). Pour la définition des flammes particulières que sont les explosions on pourra se reporter à la référence (7).

Le montage électro-mécanique de OUELLET a été modifié et réalisé avec la collaboration de MM. ROSSETTI et FOULATIER. L'intérieur du four est obturé optiquement à une extrémité. A l'autre extrémité se trouve le photo-multiplicateur dans son support (fig. 1). Nous avons pu éviter l'emploi d'un

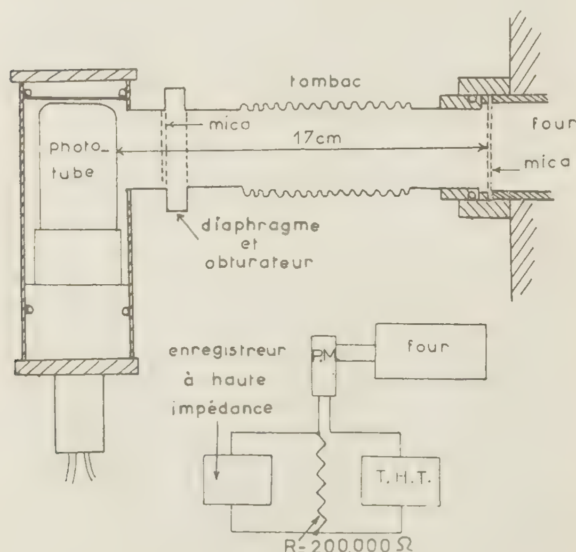


Fig. 1. — Montage électromécanique de l'appareil

système de refroidissement par circulation d'eau en éloignant la cellule d'une vingtaine de centimètres de l'extrémité du four et en faisant une jonction mécanique souple à l'aide d'un tube de tombac plissé. Ce tube sert en même temps à amortir rapidement l'élévation de la température de tout le système et à refroidir l'air chaud se trouvant à l'intérieur. Deux feuilles de mica sont placées respectivement à l'entrée du four et à celle du support du photo-multiplicateur.

Un diaphragme variable et un obturateur d'appareil photographique permettent éventuellement de diminuer l'intensité du flux lumineux ou de l'arrêter. Nous avons préféré nous servir de la tension d'alimentation du photo-multiplicateur pour obtenir des sensibilités différentes. Ces tensions ont suivant les cas été prises égales à 600, 1 000 et 1 200 volts Le photo-multiplicateur est un RCA IP 21 sensible à l'ultraviolet proche.

La différence de potentiel aux extrémités d'une résistance de 200 000 ohms intercalée dans le circuit de la cellule est envoyée directement à un enregistreur Varian G-10 à forte impédance. Les vitesses de déroulement du papier sont respectivement 3,38 et 0,28 mm par seconde. Le temps de réponse un peu juste de cet enregistreur apporte une légère déformation à certains enregistrements d'explosions. Ceci a peu d'importance étant donné que nous nous plaçons ici sur un plan presque uniquement qualitatif.

Nous avons ainsi, avec cette installation, pu obtenir de nombreux enregistrements de variations d'intensité lumineuses d'importance très différente avec le temps.

Comme dans le cas des enregistrements de pression et de température se pose le problème du lien entre le phénomène mesuré et la vitesse de la réaction chimique correspondante. Cette question n'est pas simple. Le coefficient de proportionnalité que l'on peut poser à priori dépend évidemment de la méthode employée mais il peu aussi varier au cours d'une même expérience. Les différentes étapes des réactions que nous avons essayé de disséquer n'ont, en effet, pas forcément la même aptitude à émettre de la lumière. Il faut donc être très prudent au sujet des déductions qu'on peut faire sur leur importance relative.

RÉSULTATS

Ces premiers résultats concernent essentiellement l'oxydation du pentane normal que nous connaissons bien et qui est l'hydrocarbure saturé se prêtant le mieux aux études de basse température. Nous avons également effectué quelques essais avec le néopentane considéré comme un hydrocarbure ramifié limite. Les faits obtenus sont nombreux. Nous avons essayé de les ordonner dans un certain nombre de chapitres d'inégale importance.

L'étude des réactions d'oxydation et des explosions ne peut être faite sans une référence constante aux limites d'explosions établies en fonction des paramètres pression, température, concentration

pris deux à deux. La morphologie des limites du pentane est bien connue ([1]). Pour ne pas compliquer l'exposé de nos résultats nous ne nous occuperons que du diagramme pression température du mélange fondamental composé de 33,33 % de pentane et de

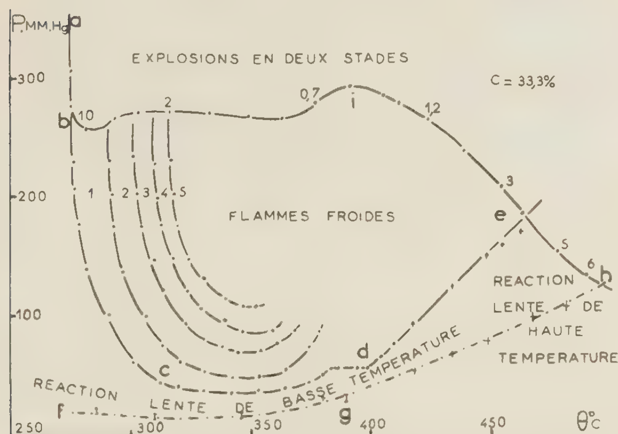


Fig. 2. — Limites des explosions de basse température du mélange de 33,3 % de pentane avec 66,6 % d'oxygène.

66,66 % d'oxygène. Ce diagramme, figure 2, le plus typique et aussi le plus important, a déjà été publié et complété plusieurs fois. Il diffère d'abord des précédents par sa limite des explosions de deuxième stade, déjà publiée aussi par ailleurs ([3]). Cette limite a été obtenue en nettoyant le réacteur, souillé par de légers dépots de carbone, après la détermination de chaque point (les chiffres placés à son voisinage représentent les valeurs des périodes d'induction en secondes). Il diffère aussi des précédents du coté des hautes températures, car nous avons tenu compte de résultats obtenus par la présente méthode. On pourra se reporter à ce diagramme aussi souvent que cela sera nécessaire.

I. — La réaction lente de basse température.

La réaction lente de basse température est celle se produisant aux températures inférieures à la limite (*a* — *b* — *c*) de la première flamme froide.

Nous avons déjà montré que les enregistrements des variations de la pression de cette réaction en fonction du temps présentent tous un point singulier (1, p. 1 102). Ce point singulier laisse pressentir deux maximums pour la vitesse de la réaction définie comme étant la dérivée de la variation de la pression par rapport au temps. Les enregistrements des variations de la température des gaz dans le réacteur ([4]) ont permis de mettre ces maximums nettement en évidence (fig. 3 *b*) et même de montrer avec certitude que c'est le premier qui correspond à l'explosion froide.

Nous espérions donc obtenir quelque chose d'analogue avec les enregistrements d'intensité lumineuse. Les résultats sont jusqu'à présent presque négatifs.

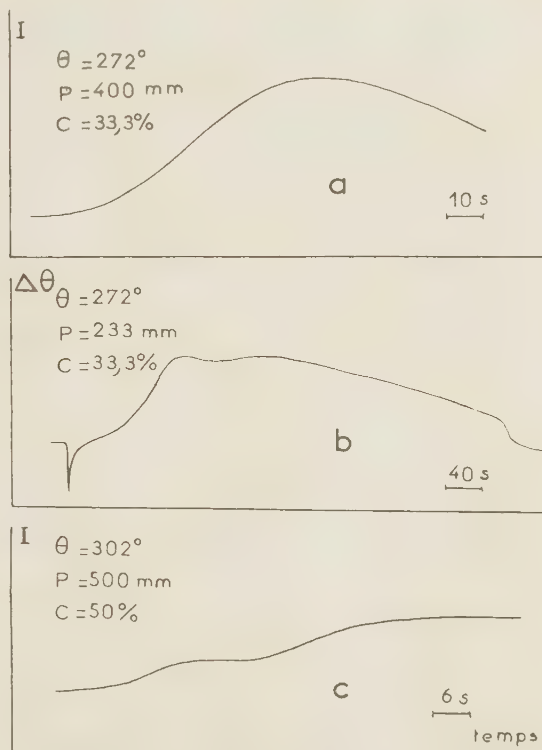


Fig. 3. — La réaction lente de basse température du pentane (*a*) et (*b*), du néopentane (C).

Dans le cas du pentane, en effet, nous n'avons pas pu obtenir le moindre indice de l'existence de deux maximums (fig. 3 *a*). Ceci ne peut s'expliquer que par une moins grande aptitude de l'un des deux maximums à émettre de la lumière. Par contre, le néopentane à la concentration de 50 % et à des pressions assez élevées possède deux maximums très nettement séparés (fig. 3 *c*). C'est le premier de ceux-ci qui, en accord avec ce que nous avons dit précédemment, se transforme en flamme froide à la limite d'explosion.

Notre méthode a permis de mettre en évidence un nouveau phénomène au cours de l'évolution de la réaction lente : c'est le « pic d'arrêt ».

II. — Le « pic d'arrêt » de la réation lente.

Le « pic d'arrêt » est une brusque émission lumineuse qui se produit en fin de réaction. Elle est

nettement séparée du maximum de vitesse dont nous avons parlé précédemment et sur les enregistrements se présente sous la forme d'un pic plus ou moins marqué suivant les cas (fig. 4).

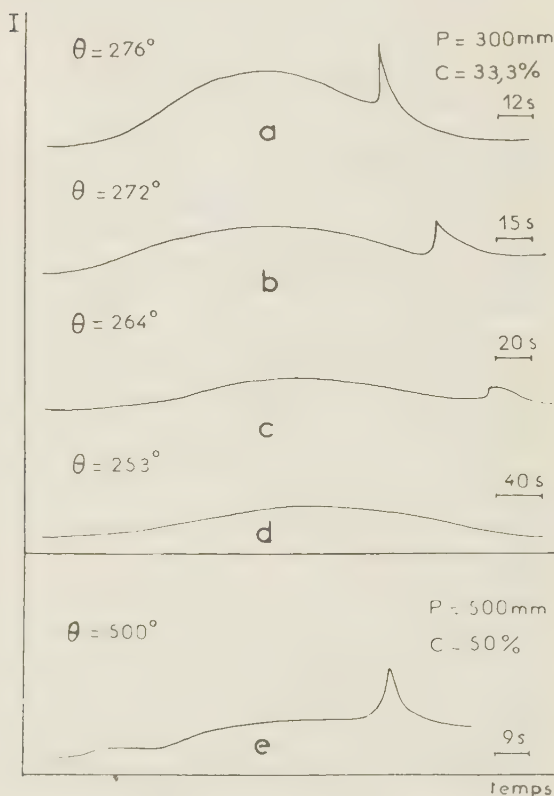


Fig. 4. — Le pic d'arrêt du pentane (*a-b-c-d*) influence de la température, pic d'arrêt du néopentane (*e*).

Nous examinerons d'abord parmi toutes ses caractéristiques, celles que nous avons pu mettre en évidence, et nous essaierons ensuite d'envisager à quel mécanisme réactionnel il peut être lié.

Après un début toujours brusque, l'émission a une durée qui peut varier d'une fraction de seconde à plusieurs secondes suivant les conditions. Le pic est alors assez applati et dissymétrique (fig. 4 *c*). Son intensité maximale est faible, de l'ordre du dixième de celle des flammes froides intenses. On sait que ces flammes sont déjà des phénomènes peu lumineux. Il est quand même possible que cette lumière ait déjà été observée visuellement et classée sans attention spéciale dans le bric à brac des luminescences obtenues parfois au voisinage des limites d'explosions.

Aux pressions supérieures à 140 *mm* de mercure la réaction lente du néopentane, à la concentration de 50 %, présente aussi un pic d'arrêt (fig. 4 *e*). Étant donné le comportement identique de deux molécules aussi différentes que sont le pentane et le néopentane, on peut déduire que le pic d'arrêt doit être un phénomène à peu près général de l'oxydation des hydrocarbures saturés.

Le pic d'arrêt se produit aussi dans les réactions lentes conduisant aux flammes multiples. Les enregistrements de la figure 5 *a* représentent la première flamme froide et la réaction lente de la deuxième flamme froide avec son pic d'arrêt. Dans les enregistrements de la figure 5 *b* on observe deux flammes et la réaction lente de la troisième.

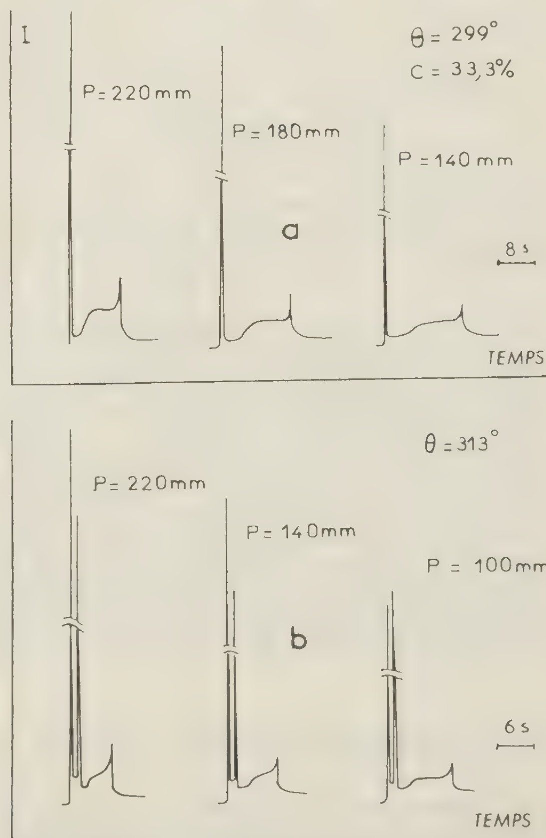


Fig. 5. — Pic d'arrêt de réactions lentes de flammes froides multiples.

L'importance du pic d'arrêt semble liée à celle de la réaction lente qui le précède. Quand cette réaction est faible ou inexistante il ne peut se produire que faiblement ou pas du tout. Ceci se constate par exemple pour la réaction lente de la troisième flamme (fig. 5 *b*). L'augmentation de la pression favorise le pic d'arrêt en même temps que l'importance de la

réaction lente. Ceci est visible à la température de 272 °C sur la figure 6 *a*.

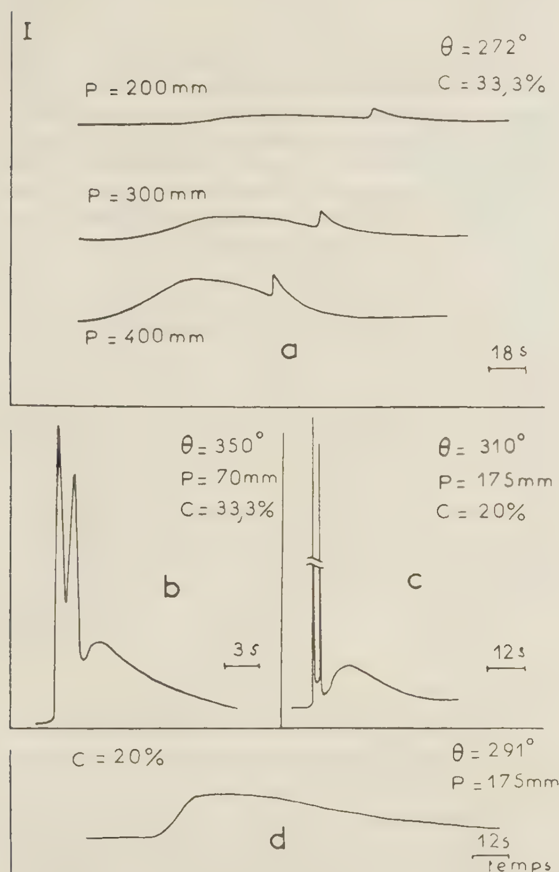


Fig. 6. — Influence de la pression sur le pic d'arrêt (*a*), cas de non existence de pics d'arrêt (*b-c-d*)

trement *b* (fig. 7) relatif au pic d'arrêt de la deuxième flamme à la concentration de 33,3 % on a celui de la figure 7 *c* à 80 %. Ces enregistrements ont été obtenus avec la grande vitesse de déroulement du papier. L'augmentation de la température, à la

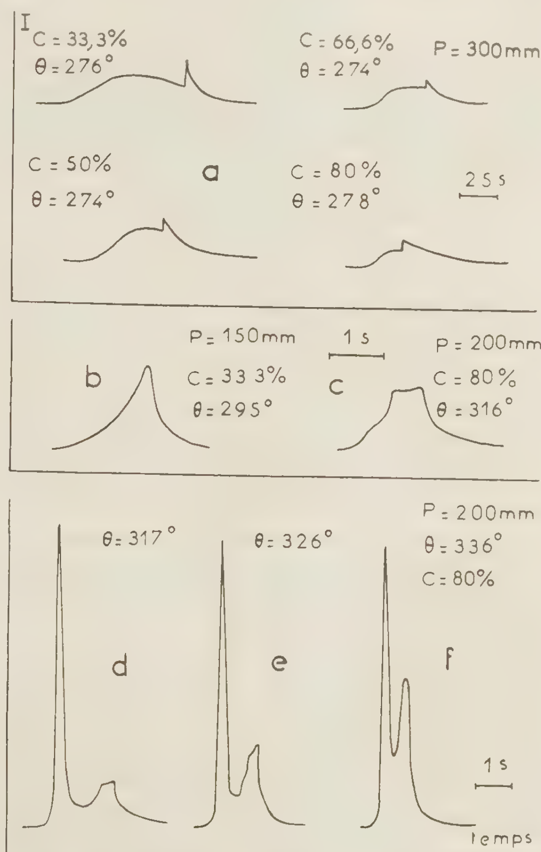


Fig. 7. — Influence de la concentration sur le pic d'arrêt.

Le pic d'arrêt ne se produit qu'à partir d'une certaine température. Pour le mélange 33,3 % il apparaît en effet entre 253 °C et 264 °C (fig. 4 *d* et *c*). On l'observe très convenablement à 313 °C dans la réaction lente de la troisième flamme mais il n'existe plus à 350 °C (fig. 6 *b*) dans la réaction lente de cette même troisième flamme.

L'influence de la concentration est extrêmement importante. Le pic d'arrêt ne se produit pas aux faibles concentrations en hydrocarbure par exemple 10 et 20 % (fig. 6 *c* et *d*). Il apparaît donc entre 20 % et 33,3 %. Au fur et à mesure que la concentration en hydrocarbure augmente, l'intervalle de temps qui sépare le maximum de la réaction lente du pic d'arrêt diminue (fig. 7 *a*). Ceci est vrai aussi pour la réaction lente de la deuxième flamme froide. L'émission lumineuse dure plus longtemps. Au lieu de l'enregis-

concentration de 80 %, est représentée sur la figure 7 (*d*, *e*, *f*). La réaction lente y est très peu importante et le pic d'arrêt semble lui-même dédoublé, la deuxième partie prenant plus rapidement de l'importance avec l'élévation de la température. Le deuxième pic de l'enregistrement de la figure 7 (*f*) n'est pas une flamme froide.

On voit donc que les observations aux grandes concentrations en hydrocarbure sont compliquées et pour le moment difficilement interprétables.

Pour essayer de comprendre ce qu'est le pic d'arrêt nous avons pu heureusement rapprocher nos résultats d'un certain nombre d'observations faites précédemment par la méthode d'enregistrement de la température. Vanpée [10] a montré que dans l'oxydation lente du formaldéhyde l'effet thermique cesse rapidement vers la fin de la réaction. Nous avons

constaté le même phénomène dans l'étude du pentane (fig. 3 *b*). Chaque fois qu'une réaction lente d'oxydation est suivie par effet thermique on constate un arrêt brusque vers la fin de l'évolution. Il était jusqu'à présent difficile d'interpréter ceci théoriquement.

Nous avons constaté l'identité qui existe entre cet arrêt thermique et le pic d'arrêt d'où le nom de « pic d'arrêt ». En reprenant alors les enregistrements thermiques, nous avons constaté que l'arrêt est souvent précédé d'un léger pic de température qui jusqu'alors était passé inaperçu.

Il semble donc que l'émission lumineuse du pic d'arrêt soit liée à une faible pulsation thermique. Il ne s'agit pas d'une explosion comme on pourrait le penser à priori. Dans une explosion normale l'effet thermique est prépondérant. Nous sommes ici probablement en présence d'une accélération ayant surtout un caractère en chaîne. Le faible effet thermique est dû, soit à une très petite énergie de réaction, soit à une quantité de matière réagissante peu importante. La deuxième alternative est certainement la plus probable étant donné que l'on n'observe pas d'effet de pression appréciable. L'efficacité lumineuse, elle, est très importante.

Comme la réaction est rapidement arrêtée, il est probable aussi qu'un ou plusieurs porteurs de chaîne de la réaction d'oxydation sont intéressés par ce phénomène.

Enfin Vanpée avait signalé que l'arrêt thermique de la réaction se produisait au moment ou l'oxygène avait pratiquement disparu du mélange. Nos constations précédentes et en particulier la non existence du pic d'arrêt aux faibles concentrations en hydrocarbure et le rapprochement du pic d'arrêt du maximum de vitesse au fur et à mesure que la concentration en hydrocarbure augmente, nous font partager cette interprétation.

En attendant d'aller plus loin on peut donc résumer la situation de la manière suivante : le pic d'arrêt et l'arrêt thermique sont dus à l'accélération d'une réaction se produisant par l'intermédiaire de porteurs de chaînes de la réaction d'oxydation (ce sont des produits intermédiaires plus ou moins stables). Cette réaction ne fait pas intervenir l'oxygène moléculaire. Celui ci peut même être considéré comme un inhibiteur, probablement par un effet de concurrence.



$$X + O_2 \longrightarrow \text{étape de l'oxydation lente}$$
$$X \longrightarrow \text{accélération (pic d'arrêt)}$$

X représente un système réactionnel complexe. Il y aurait alors un rapprochement intéressant à faire avec le phénomène d'explosion à long retard. James [11] a en effet montré que dans l'oxydation du cyanogène, l'explosion de l'oxyde de carbone formé intermédiairement ne peut se produire que lorsqu'un inhibiteur, ici les molécules initiales de cyanogène, ont complètement disparu du milieu réactionnel.

Le pic d'arrêt modifie dans une certaine mesure la composition instantanée des gaz. On devra donc en tenir compte dans l'étude des réactions en système dynamique. Du fait que le pic d'arrêt a, ou non, le temps de se produire pendant le passage des gaz dans le réacteur, découle une modification possible de la composition des produits d'oxydation partielle que l'on veut obtenir en stabilisant une réaction lente ou même une flamme froide.

III. — Les flammes froides multiples.

Il n'y a que peu à dire sur les enregistrements de flammes multiples par cette méthode. Le temps

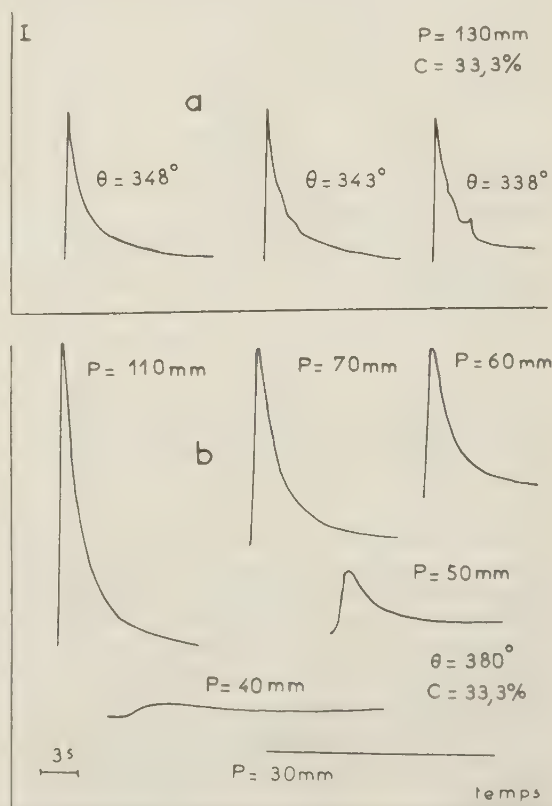


Fig. 8. — Flammes froides multiples à haute température (*a*). Flamme froide au voisinage du coefficient négatif de température (*b*).

de réponse de notre montage ne nous a pas permis de mettre en évidence correctement plus de deux

flammes froides accompagnées de la réaction lente de la troisième (fig. 5 *b*). L'emploi d'un système plus rapide devrait permettre de couvrir tout le domaine paramétrique.

La méthode de l'intensité lumineuse comme d'ailleurs celle de la température s'adapte moins facilement à l'étude des flammes multiples que celle des variations de pression. Les deux premières méthodes sont en liaison avec des effets différentiels qui nécessitent des réponses très rapides de l'installation. Par contre la dernière enregistre des effets intégrés partiellement.

L'ordre d'importance des flammes que nous avons montré être : première, dernière, avant dernière, etc. (1 p. 1 107) se retrouve ici, mais d'une manière moins nette. La figure 8 *a*, relative à l'isobare 130 mm, représente un enregistrement de flammes multiples au moment où elles se fondent peu à peu dans la réaction lente qui se superpose à elles, quand la température s'élève.

Un très gros avantage de la méthode optique est lié à la possibilité que l'on a d'obtenir des enregistrements de la première flamme quelle que soit sa période d'induction. La pulsation représentant cette flamme ne peut en effet jamais disparaître au moment de l'introduction des gaz comme c'est le cas lors des enregistrements de pression.

IV. — Le coefficient négatif de température

La méthode optique permet de préciser les réactions au voisinage du coefficient négatif de température. Les résultats obtenus seront utilisés théoriquement dans une publication ultérieure.

Sur le diagramme de la figure 2 nous avons représenté la limite (*d* — *e*) des flammes froides du côté des hautes températures. Cette limite a été obtenue par la présente méthode.

Nous avons indiqué sur le même diagramme la limite (*g* — *h*) qui correspond à la disparition de la réaction lente de basse température. On constate que cette limite se confond à peu près avec celle (*f* — *g*) obtenue au moyen des enregistrements de pression entre 280 °C et 400 °C. La zone de réaction lente du côté des hautes températures est donc comprise entre cette limite (*f* — *g* — *h*) et la limite d'explosion (*c* — *d* — *e*).

Pour mieux comprendre ce qui se passe dans cette région nous observerons des enregistrements réalisés à différentes températures. Sur la figure 8 *b* est représenté ce que l'on observe sur l'isotherme 380 °C. On a d'abord une suite d'enregistrements correspondant à la première flamme dont l'intensité baisse au fur et à mesure que la pression diminue (110-70-60 mm). A 50 mm il s'agit d'une réaction lente. L'importance de cette réaction est très diminuée à 40 mm, et à 30 mm il ne se produit plus rien. Conformément à ce que nous avons déjà remarqué (1 p. 1 103) la réaction lente disparaît pour une valeur finie de sa période d'induction.

A des températures plus élevées, par exemple 448 °C, figure 9, on constate l'existence de la réaction lente de haute température qui suit la flamme froide (190-150 mm) ou la réaction lente de basse température (110 mm). A 110 mm la réaction de basse température est faible et à 80 mm elle n'existe pratiquement plus. A cette pression la réaction de haute température est donc seule. La succession des réactions est encore plus nette à la température de 466° (fig. 10). A cette température la réaction lente de flamme froide est encore visible aux pressions de 150 et 110 mm (au début des enregistrements). La réaction lente de haute température est ici très importante car on se trouve déjà au voisinage de la limite d'explosion de la flamme normale.

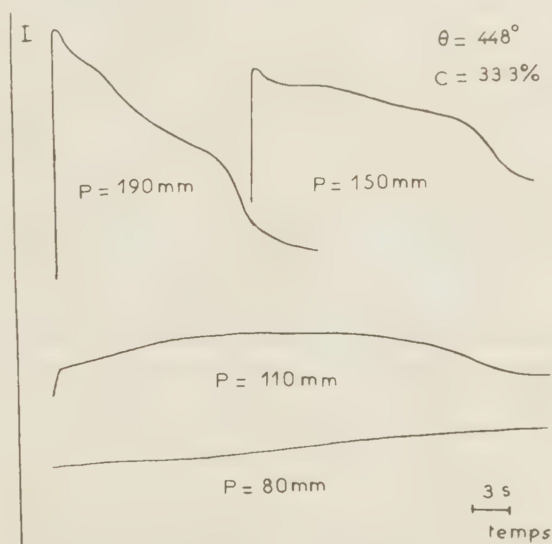


Fig. 9. — Isotherme 448°. Succession de la flamme froide et de la réaction lente de haute température.

A la suite des enregistrements que nous avons obtenus nous pouvons donc dire qu'au-dessous de la limite (*f* — *g* — *h*) il ne se passe d'abord pratiquement aucune réaction et que peu à peu, à partir de 400°, la réaction normale de haute température prend de l'importance. On voit ainsi nettement qu'il n'y a pas de continuité entre la réaction de basse et celle de haute température.

V. — La réaction lente de haute température.

Sur la figure 10 à la pression de 90 mm la réaction de haute température est à peu près seule. Elle paraît simple et assez dissymétrique car la diminution de l'intensité lumineuse se fait plus rapidement que son apparition. Mais cette simplicité n'est qu'apparente. On observe en effet assez difficilement sur la figure 10 à la pression de 150 mm et plus facilement sur la figure 11 à la température de 478 °C et la pression de 158 mm que la réaction lente de haute température est elle-même formée par la superposition de deux maximums. Ces deux maximums sont d'ailleurs très facilement observables dans les domaines où ils sont précédés par une flamme froide (fig. 9, 190 et 150 mm).

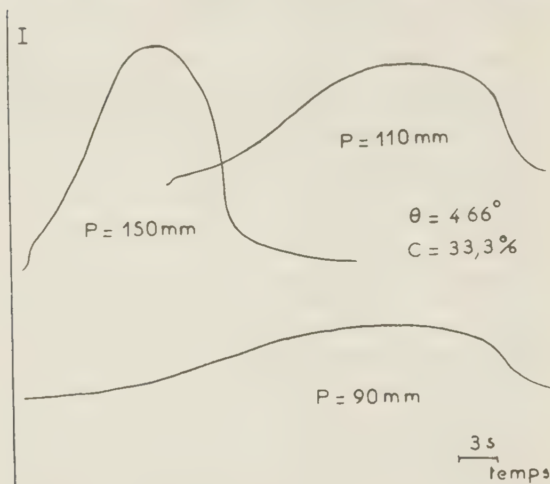


Fig. 10. — Isotherme 466°. Succession des réactions de basse et de haute température.

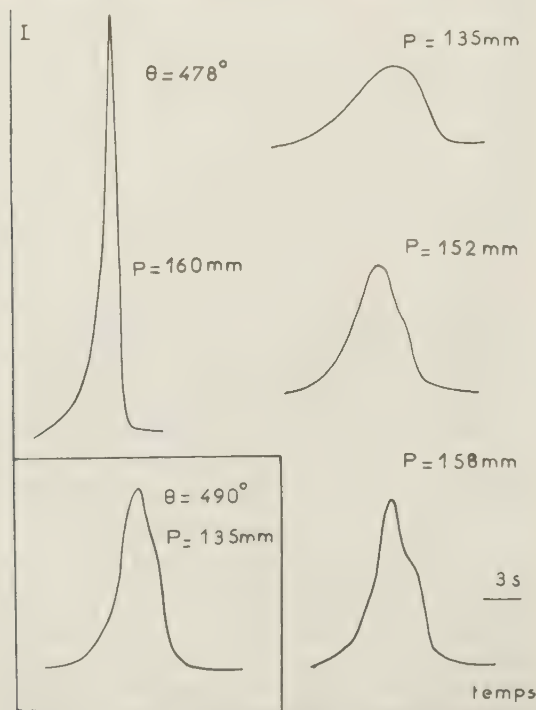


Fig. 11. — Les deux maximums de la réaction lente de haute température et l'explosion de haute température.

Ils se rapprochent l'un de l'autre quand la température s'élève. A 490 °C, par exemple, (fig. 11, 135 mm) ils ne sont que difficilement discernables. On ne les distingue pas non plus quand la pression diminue (fig. 11, 158, 152, 135 mm). On constate sur cette même figure que c'est le premier maximum (158 mm) qui conduit à l'explosion normale (160 mm). Ce fait est comparable à celui qui se produit dans la réaction de basse température où le premier des deux maximums se transforme en flamme froide.

Ces quelques observations que nous n'avons pas pu pousser à fond étant donné que nous ne sommes pas équipés pour étudier les hautes températures montrent néanmoins la complexité de la réaction de haute température, complexité que n'avaient pas pu mettre en évidence jusqu'à présent les études sur la variation de pression.

VI. — La réation lente de l'explosion de deuxième stade et l'explosion de deuxième stade.

Nous avons déjà eu l'occasion (1 p. 1 112) de montrer que les enregistrements de pression des explosions de deuxième stade sont extrêmement difficiles à obtenir. Quant à la réaction lente condui-

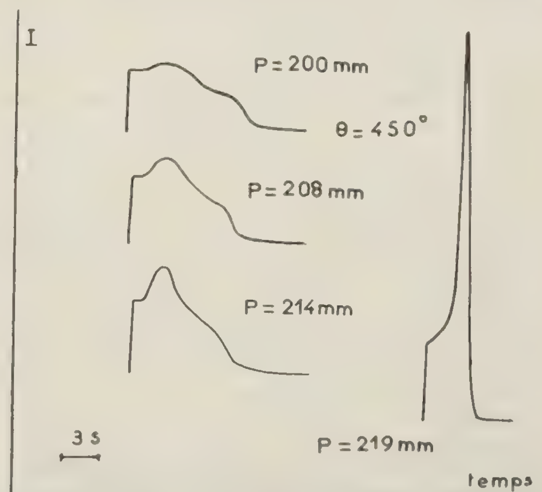


Fig. 12. — Explosion et réaction lente de deuxième stade à la température de 450°

sant à l'explosion de deuxième stade, elle tenait une très grande place dans notre théorie [3] mais nous n'avions malheureusement jamais pu la mettre en évidence expérimentalement. L'emploi de cette nouvelle méthode vient combler ces lacunes.

Sur les enregistrements de la figure 12. on observe à la température de 450 °C et la pression de 200 mm, après la flamme froide, un premier maximum qui est précisément la réaction lente de l'explosion de deuxième stade en même temps que le premier maximum de la réaction lente de haute température. Il est suivi

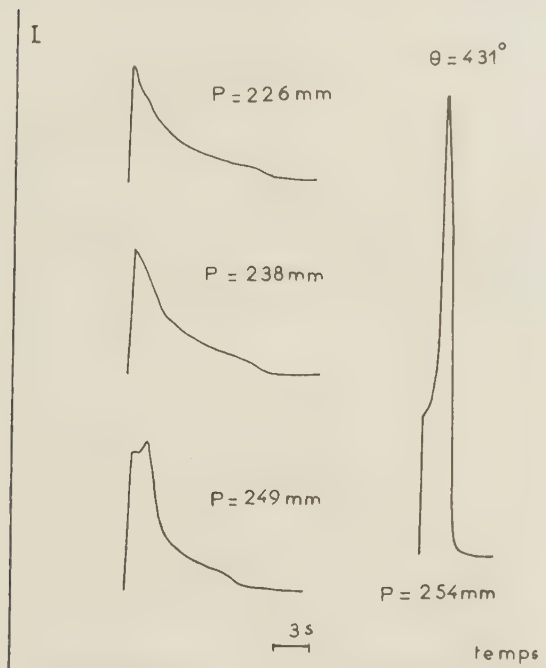


Fig. 13. — Explosion et réaction lente de deuxième stade à la température de 431°.

vers la fin de la réaction de ce que nous avons appelé le « deuxième maximum ».

En élevant la pression à 208 et 214 mm, on constate la croissance rapide du premier maximum et sa transformation en explosion à 219 mm. Dans ces conditions nous avons bien une flamme froide et une flamme normale et par conséquent une explosion en deux stades.

Il était alors normal d'essayer d'observer la réaction lente conduisant à l'explosion du second stade à des températures de plus en plus basses. Pour cela nous nous sommes placés dans l'endroit la plus favorable à son obtention c'est-à-dire au voisinage de la limite d'explosion ($a - b - i - e$) représentée à la partie supérieure du diagramme figure 2.

A la température de 431 °C (fig. 13) et à la pression de 226 mm cette réaction lente est difficilement détectable. Mais à 238 mm elle se laisse pressentir par un élargissement de la flamme froide et à 249 mm elle est représentée par le deuxième pic de l'enregistrement. A la pression de 254 mm elle se transforme en explosion de deuxième stade.

Aux températures de 402°, 360° et 320° (fig. 14), la réaction lente de l'explosion du deuxième stade n'est indiquée que par un léger renflement se produisant immédiatement après le pic de la flamme froide. Sur la figure 14 est représentée une explosion en deux stades obtenue à la température de 360 °C et à la pression de 265 mm.

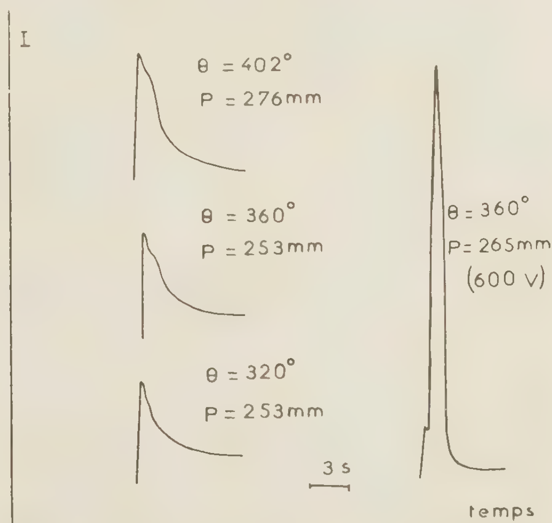


Fig. 14. — Explosion et réaction lente de deuxième stade aux températures de 402-360 et 320°

Il est facile de constater sur les enregistrements des figures précédentes (12, 13 et 14) que la réaction lente liée à l'explosion de second stade se rapproche de plus en plus de la flamme froide quand la température décroît. Aux températures inférieures à 320 °C il n'est plus possible de la mettre en évidence car elle est pratiquement superposée à l'enregistrement de la flamme froide. Ceci est bien en accord avec la très faible période d'induction observée, à basse température, entre les explosions froides et normales.

Ce qui est vrai pour l'émission lumineuse l'est aussi ici pour la variation de pression. La réaction lente de l'explosion de deuxième stade que nous avions cherchée en vain à basse température entre 270° et 320 °C dans un domaine où la période d'induction de la flamme froide est suffisamment longue pour que cette flamme soit enregistrée par variation de pression, se manifeste partout ailleurs, mais pas dans cette zone de température. Ceci explique donc nos précédents insuccès.

VII. — Le néopentane.

Nous avons déjà examiné les enregistrements du néopentane au sujet du pic d'arrêt et des deux maximums de la réaction lente de basse température. Nous ne reviendrons pas sur ces questions. Nous voulons simplement signaler un autre fait nouveau mis en évidence par notre méthode.

Nous avons publié précédemment le diagramme d'explosion du mélange de 50 % de néopentane avec l'oxygène (2). La méthode des enregistrements d'intensité lumineuse permet de confirmer que cet hydrocarbure, tout au moins à la concentration de 50 %, ne peut présenter qu'une seule flamme froide.

Sur la figure 15 sont reproduits différents enregistrements de flammes froides du néopentane. On constate sur ces enregistrements que le pic de la flamme froide (414°-350 mm) est suivi d'une émission lumineuse à peu près constante pendant plusieurs secondes. Elle diminue ensuite très rapidement. Ce phénomène est surtout observable loin de la limite de l'explosion froide. Il décroît en intensité en même temps que sa durée augmente quand on se rapproche de cette limite (405°-393°-380°-360°). A la température de 360 °C il n'est pratiquement plus observable.

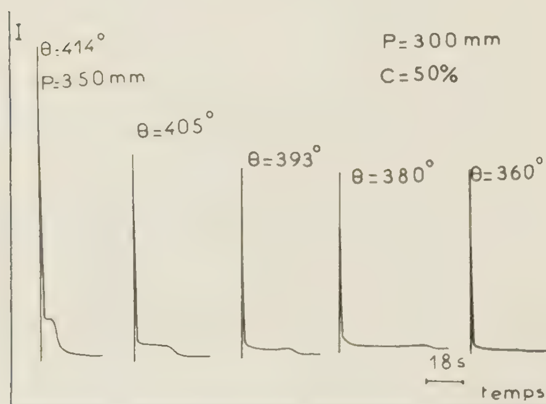


Fig. 15. — Flammes froides du néopentane.

Il est possible que ce phénomène soit la réaction lente de haute température (et du deuxième stade). Une investigation systématique est nécessaire dans ce domaine.

CONCLUSION

D'après ce que nous venons de voir, il semble que la méthode d'enregistrements de l'émission lumineuse pour l'étude des réactions lentes et des explosions soit extrêmement intéressante. Elle a permis de préciser certains phénomènes et d'en découvrir de nouveaux.

Nous avons l'intention de l'utiliser systématiquement à l'avenir pour toutes les réactions d'oxydation en phase gazeuse. Il est d'ailleurs probable que son champ d'applications pourra être étendu à certaines réactions de pyrolyse et autres réactions ne faisant pas intervenir l'oxygène moléculaire.

Le moyen d'étude idéal serait celui permettant de suivre sur une même réaction les variations de pression de température et d'intensité lumineuse. Nous espérons réaliser prochainement un tel appareil.

Nous remercions MM. James et Ben-Aïm pour les discussions fructueuses que nous avons eues avec eux au sujet de ce travail.

BIBLIOGRAPHIE

(1) M. Lucquin. — *Thèse*, Paris 1956; *Rev. Inst. Franç. du Pétrole*, 1957, XII, 1079; 1957, XII, 1168.
(2) M. Lucquin. — *Bull. Soc. Chim.*, 1958, 1003.
(3) M. Lucquin. — *Rev. Inst. Franç. du Pétrole*, 1958, XIII 428.
(4) R. Ben-Aim et M. Lucquin. — *Rev. Inst. Franç. du Pétrole*, 1958, XIII, 438.
(5) E. Freling. — *Thèse*, Paris, 1955, *Rev. Inst. Franç., du Pétrole*, 1955, X, 1224; 1955, X, 1543; 1956, XI, 134.
(6) P. Dugleux. — *Thèse*, Paris, 1948.
(7) N. Moore et A. Gaydon. — *Proc. Roy. Soc.*, A 1955, **233**, 184.
(8) L. Ouellet, E. Léger et C. Ouellet. — *J. Chem. Phys.*, 1949, 17, 746; *J. Chem Phys.*, 1950, **18**, 383.
(9) M. Lucquin. — Nouveau Traité de Chimie Minérale du Professeur Pascal, tome XII (oxygène).
(10) M. Vanpée. — *Bul. Soc. Chim. Belg.*, 1953, **62**, 285.
(11) H. James. — *Thèse*, Paris, 1955, *Rev. Inst. Franç. du Pétrole*, 1957, XII, 1241; 1958, XIII, 83.

N° 61. — ÉTUDE COMPARATIVE DES SPECTRES D'ABSORPTION, D'ÉMISSION ET DE RÉFLEXION DE HgI_2 ROUGE AUX BASSES TEMPÉRATURES

par S. NIKITINE et M. SIESKIND

[*Laboratoire de Spectroscopie et d'Optique du Corps Solide*
Institut de Physique de l'Université de Strasbourg.]

(Manuscrit reçu le 7.7.58.)

SOMMAIRE

Des monocristaux d'iodure mercurique rouge examinés par réflexion en lumière polarisée présentent, aux basses températures, des maxima et des minima de lumière polarisée qui se situent en général au voisinage des raies d'absorption. Certains maxima de lumière coïncident avec les raies et bandes de luminescence.

Dans des publications antérieures (1), nous avons indiqué les caractères essentiels de l'absorption et de l'émission de monocristaux et de plages polycristallines sublimées ou fondues d'iodure mercurique rouge aux basses températures (77 °K, 20 °K, 4 °K, 1,5 °K) : les spectres d'absorption et d'émission se composent de raies et de bandes qui sont polarisées.

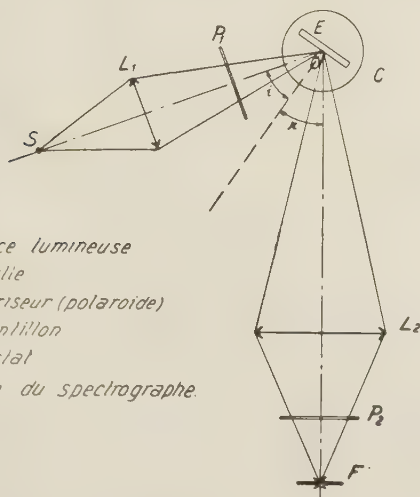


Fig. 1.

Dans une note récente (2), nous avons montré que leur position est sensible aux impuretés. Il nous a paru important pour compléter ces recherches d'étudier le spectre de réflexion de ces cristaux en lumière polarisée.

Le dispositif expérimental utilisé est indiqué sur la figure 1.

S, L et P sont montés sur un banc optique pouvant tourner autour d'un axe normal à la figure et se projetant en 0. L'angle d'incidence i, variable, est compris entre 0 et 40°. La bande spectrale de lumière traversant les polariseurs croisés s'étend dans le visible de 4 000 Å à 5 000 Å. L'intensité de la lumière transmise est très faible. Nous avons trouvé expérimentalement que l'effet des polariseurs est s métrique. On obtient des spectres de réflexion identiques en laissant P_2 fixe et en tournant P_1 seul ou vice-versa. Seul intervient l'angle que font entre eux les

TABLEAU I

Absorption ordinaire			*Absorption extraordinaire*		
HgI_2 (RP)	HgI_2 (J)	Δ	HgI_2 (RP)	HgI_2 (J)	Δ
5 305	**5 320**	+ 15	**5 294**	**5 300**	+ 6
5 238	5 250	+ 12	5 309	5 313	+ 4
Émission ordinaire			*Émission extraordinaire*		
HgI_2 (RP)	HgI_2 (J)	Δ	HgI_2 (RP)	HgI_2 (J)	Δ
	5 265			5 268	
	5 280			5 279	
			5 302?		
5 316?	5 326?		**5 318**	**5 324**	+ 6
5 324	**5 336**	+ 12	**5 324**	**5 335**	+ 11
5 347	5 353		5 342	5 353	
5 377	5 370		5 359	5 367	
	5 383?		5 386	5 383	
			raie 5 391		
			uni- 5 395		
			que? 5 403		
5 600	5 600		5 600	5 500	
				5 590	
6 300	6 400		6 300	6 300	

polariseurs. Nous laisserons donc P_2 fixe et repérerons P_1 par rapport à P_2. Ce fait est peut-être dû à la petitesse de i dans nos expériences.

Nous avons étudié des échantillons obtenus à partir de produits spectroscopiquement purs Johnson (M. J) et de produits Rhône-Poulenc (R. P.). Le tableau I résume les résultats obtenus antérieurement pour l'absorption et l'émission. Comme les longueurs d'onde des raies d'absorption et d'émission sont peu sensibles aux variations de température (entre 20, 4 et 1,5 °K), nous avons indiqué dans ce tableau les valeurs moyennes des longueurs d'onde.

Le spectre de la lumière réfléchie comporte des maxima et des minima de lumière réfléchie qui ont été respectivement appelés « bande de rayons restants » et « bande de rayons manquants » par S. Nikitine et R. Reiss ([3]). Le rayon restant se place au voisinage de la raie d'absorption, tandis que le rayon manquant se trouve du côté des courtes longueurs d'onde par rapport à la raie d'absorption. Ce phénomène est dû à la dispersion anormale au voisinage des raies. Les maxima de lumière coïncident parfois avec les raies d'émission.

D'une manière générale, les spectres de réflexion observés ne varient pas d'une façon appréciable avec l'angle d'incidence i, du moins pour les angles compris entre 0 et 40 degrés, mais ils dépendent fortement de l'angle que font entre elles les directions de vibration des vecteurs électriques du faisceau incident et réfléchi.

Nous allons décrire les phénomènes observés lorsqu'on amène les polaroïdes de la position « parallèle » (Pol O — An O) à la position « croisée » (Pol 90 — An O). Examinons d'abord le cas des cristaux Johnson perpendiculaires à l'axe (spectres I).

Dans la position Pol 0 — An O, on observe une bande de rayons restants (B.R.R.) à 5 325 Å et une bande de rayons manquants (B.R.M.) à 5 309 Å, qui correspondent à la raie d'absorption ordinaire à 5 320 Å, un maximum de lumière à 5 332 Å qui correspond à la raie d'émission ordinaire principale à

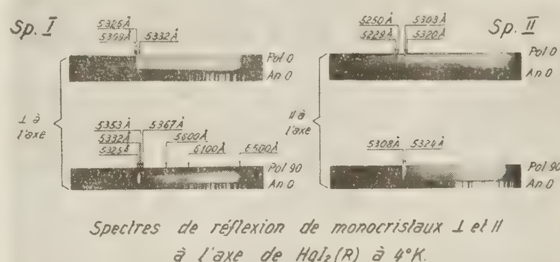


Fig. 2.

5 335 Å et une bande large de plus grandes longueurs d'onde correspondant aux bandes d'émission à 5 600 Å et 6 300 Å.

Lorsqu'on tourne le polariseur jusqu'à 80°, ce phénomène subsiste. A la position 80°, on commence à apercevoir plusieurs maxima de lumière qui deviennent de plus en plus nets lorsqu'on se rapproche de la position des polariseurs croisés. Ces maxima coïncident avec les bandes d'émission à 5 600 Å et 6 300 Å obtenues lors de l'excitation de la luminescence en lumière de Wood. Le rayon manquant à 5 309 Å tend à disparaître et le rayon restant à 5 325 Å devient moins net.

Nous avons résumé dans le tableau II les longueurs d'onde, obtenues en moyenne, des maxima et des minima de lumière observés ainsi.

En résumé, quelle que soit l'orientation des polaroïdes l'un par rapport à l'autre, on observe les raies et bandes de luminescence principales et des bandes de rayon restant correspondant à la raie ordinaire

TABLEAU II

	Échantillons Rhône-Poulenc Réflexion		Absorption et émission	Echantillons Johnson Réflexion		Absorption et émission
	Nicols ↖↗	Nicols ↑↑		Nicols ↖↗	Nicols ↑↑	
	5 308 RR	5 288 RM 5 306 RR	5 305 (A) ord.	5 312 RR (??) 5 320 RR	5 309 RM 5 325 RR	5 320 (A) ord.
Ech. fin	5 318 M	5 318 M	5 318 (E) extr.			
Ech. épais	5 325 M	5 324 M	5 324 (E) Ord.	5 339 M	5 332 M	5 335 (E) ord.
	5 337 M		5 342 (E)			
	5 350 M		5 347 (E)			
	5 600 M	Bande très large (max. de réfl.)	5 600 (E)	5 600 M	Bande très large (max. de réfl.)	5 600 (E)
	Grosse bande dans le rouge (max. de réfl.)		6 100-6 500 (E)	6 300 M (bande large)		6 100-6 500 (E)

(*) Etude comparative des spectres d'absorption, d'émission et de réflexion des cristaux ⊥ axe.

à 5 320 Å. Quand les polaroïdes sont parallèles on observe de plus un rayon manquant correspondant à la même raie d'absorption. Les bandes de luminescence sont mieux définies quand les polaroïdes sont croisés.

La lumière réfléchie n'est donc pas polarisée pour un cristal perpendiculaire à l'axe.

D'autre part, on ne trouve pas de B.R.R. ni de B.R.M. correspondant à la raie ordinaire à 5 250 Å, celle-ci étant probablement trop peu intense.

Il n'est pas étonnant que la luminescence apparaisse en même temps que la lumière réfléchie, car elle est très intense excitée en lumière de Wood et dans le cas de la réflexion, on irradie le cristal en lumière visible; celle-ci est absorbée dans le spectre continu et dans les raies d'absorption. On excite donc dans une grande partie du spectre.

Pour les échantillons (R.P.), les raies d'absorption et d'émission sont décalées vers les courtes longueurs d'onde par rapport aux spectres obtenus avec les minima de réflexion (spectres 2). Ceci est à mettre en relation avec la biréfringence et le dichroïsme de HgI_2. Il est remarquable de noter que les propriétés observées semblent être indépendantes de la direction du vecteur électrique du faisceau incident par rapport à l'axe du cristal.

Lès échantillons (R.P.) présentent les mêmes phénomènes, mais les maxima et minima de lumière réflechie sont décalés vers les courtes longueurs d'onde, comme pour l'absorption et l'émission.

Indépendamment de la pureté, la longueur d'onde des bandes des rayons restants et manquants peut en outre dépendre de l'état de la surface. C'est pourquoi leur position n'est reproductible qu'à quelques angströms près.

Signalons encore que les phénomènes observés par réflexion sont indépendants de l'épaisseur des échantillons. Les maxima et minima observés ne sont donc pas dûs à des phénomènes d'interférence.

Cette étude montre enfin qu'il faut interpréter avec prudence les spectres de réflexion, les rayons restants pouvant être confondus avec des raies d'émission.

TABLEAU III

Echantillons Rhône-Poulenc Réflexion		Absorption et émission	Echantillons Johnson Réflexion		Absorption et émission
Nicols ⤫	Nicols ⇈		Nicols ⤫	Nicols ⇈	
				5 229 RM	5 248 (A) ord
			5 298 RM	5 250 RR	5 300 (A) extr.
		5 295 (A) extr.			
5 298 RR			5 308 RR		
(très faible) 5 307 RR	5 291 RM	5 305 (A) ord.		5 303 RM	
	5 306 RR			5 320 RR	5 320 (A) ord.
Ech. sublim. 5 318 M	5 318 M	5318 (E) extr.	5 324 M		5 323 (E)extr
5 324 M		5 324 (E) ord.	5 334 M		5 335 (E)ord..
5 343 M	5345 M	5 342 (E)			
5 351 M		5 347 (E)			
5 366 M	5 362 M	5 363 (E)			
5 391 M	5 392 M	5 391 (E)			
5 600		5 600 (E)	5 600		5 600
Bande large dans le rouge (max de réfl.)	Bande large (max. de réfl.)	6 100-6 500 (E)	Bande large dans le rouge (max. de réfl.)	Bande large (max. de réfl.)	6 100-6 500

(*) Etude comparative des spectres d'absorption, d'émission et de réflexion des cristaux // axe.

échantillons (M.J.). On retrouve le même décalage dans les spectres de réflexion.

Le cas des échantillons parallèles à l'axe est un peu plus complexe. Les résultats sont résumés dans le tableau III. On constate que quelle que soit l'orientation des polaroïdes, on retrouve les raies de luminescence principales, parfois accompagnées de quelques raies secondaires. En outre, la réflexion est polarisée : les raies d'absorption ordinaires des échantillons (M.J.) à 5 248 Å et 5 320 Å donnent naissance à des B.R.M. et B.R.R. entre polaroïdes parallèles, alors qu'entre polaroïdes croisés, seule la raie extraordinaire à 5 300 Å donne lieu à des maxima et des

BIBLIOGRAPHIE

(1) S. Nikitine et M. Sieskind. — *C. R.*, 1955, **240**, 1324. M. Sieskind et S. Nikitine. — *C. R.*, 1957, **245**, 659. M. Sieskind. — *C. R.*, 1957, **245**, 1006.
(2) M. Sieskind. — (à paraître).
(3) S. Nikitine et R. Reiss. — *C. R.*, 1956, **242**, 238.

N° 62. — LE ROLE DES EFFETS ELECTROSTATIQUES DANS LES ÉQUILIBRES TAUTOMÈRES D'AMIDINES

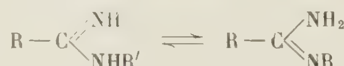
par M. Dušan PREVORŠEK

(*Laboratoire des Recherches Physiques*, 1, *rue Victor-Cousin.*)

(*Manuscrit reçu le* 4.6.58.)

SOMMAIRE

Nous avons étudié les spectres d'absorption infrarouges d'une série d'amidines N-monosubstituées et nous avons pu démontrer que l'équilibre tautomère de ces substances



se déplace en fonction de l'électronégativité du substituant R'.

Le critère pour la détermination de la position d'un équilibre chimique est l'évaluation de la variation d'énergie libre ΔF, qui peut être calculée selon la relation classique :

$$\Delta F = \Delta H - T\Delta S.$$

ΔH et ΔS représentent les différences d'enthalpies et d'entropies entre les réactifs et les produits finaux.

La constante d'équilibre K s'exprime en fonction de ΔF par l'équation

$$\log K = -\frac{\Delta F}{RT}$$

où R représente la constante des gaz parfaits.

En étudiant les équilibres dans une série de composés complexes, on est très souvent obligé de négliger le rôle de l'entropie. Celle-ci étant essentiellement fonction des modes de vibration, de rotation et de translation :

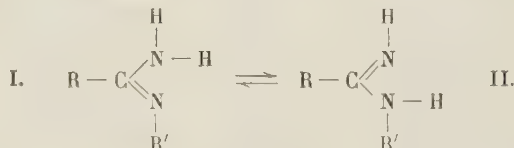
$$\Delta S = \Delta S_{vib} + \Delta S_{rot} + \Delta S_{trans} + \ldots\ldots$$

ne peut être évaluée actuellement que dans les cas relativement simples.

Quant à la différence des enthalpies, elle est la somme des trois contributions principales : les différences entre les énergies de liaison, les énergies de résonance et les énergies électrostatiques des réactifs et des produits de réaction. Comme les énergies électrostatiques sont peu connues et moins importantes, on se limite en général seulement aux considérations des énergies de liaison et des énergies de résonance.

Il est nécessaire de souligner qu'il existe un grand nombre de systèmes tautomères, où l'on peut très bien soit déterminer la position soit expliquer les variations d'un équilibre entre les formes théoriquement possibles en tenant compte seulement de ces deux facteurs [1].

Pour les systèmes tautomères des amidines monosubstituées, que nous venons d'étudier par spectroscopie infrarouge

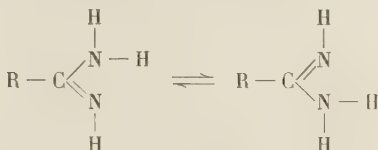


il est évident que les différences entre les sommes des énergies de liaison conservent, en première approximation, une valeur constante pour les deux formes possibles et que les différences des énergies de résonance entre les deux formes sont négligeables aussi.

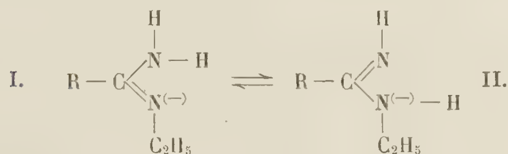
Nous avons pu démontrer, pour tout une série de substances, que cet équilibre se déplace en faveur d'une forme ou l'autre en fonction de l'électronégativité du substituant lié à l'azote, et qu'on peut obtenir les amidines N-monosubstituées soit sous la forme I, soit sous la forme II, en choisissant les radicaux R' convenables. Parmi les 16 amidines monosubstituées que nous avons eu la possibilité d'examiner, nous n'en avons pas trouvé une seule, où les résultats expérimentaux n'étaient pas en accord avec les prévisions théoriques.

En négligeant les différences faibles, qui peuvent tirer leur origine dans l'asymétrie du groupe amidine

par rapport au radical R, on est en droit de considérer que les deux formes tautomères des amidines primaires possèdent à peu près la même stabilité et, qu'au moins en solution, ces substances existent sous forme d'un mélange en quantités approximativement égales.

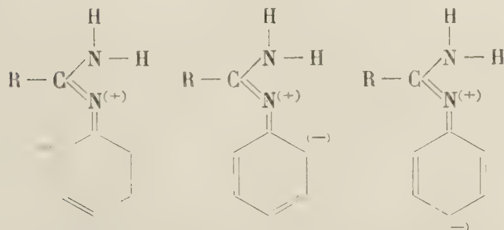


La substitution d'un atome d'hydrogène du groupe amidine par un radical électropositif (par exemple C_2H_5 —), augmente le caractère négatif de l'atome d'azote, qui possède par conséquent une tendance plus grande à fixer le proton et l'équilibre doit se déplacer en faveur de la forme II.

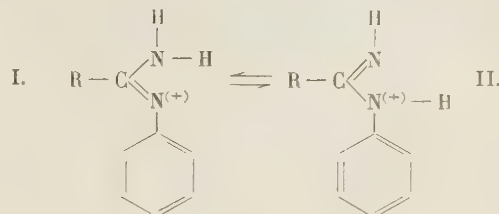


Nous avons trouvé, dans les spectres infrarouges de quatre amidines monosubstituées N-éthylées, dans la région vers 1560 cm^{-1}, une bande très forte, qui se déplace en solution vers 1510 cm^{-1}. Dans les spectres des homologues deutérés, cette bande disparaît, mais on trouve une nouvelle bande vers 1400 cm^{-1}. Sans aucun doute il s'agit de la bande amidine II, ce qui représente une preuve certaine que ces corps existent sous la forme II.

Considérons maintenant l'influence d'un radical électronégatif (par exemple phényle). Dans ce cas, l'augmentation du caractère positif de l'azote est la conséquence de deux facteurs; premièrement, le remplacement du radical aliphatique par le radical aromatique s'accompagne, par suite de son électronégativité, d'un léger déplacement des charges vers le noyau, et ensuite on ne doit pas négliger les effets de résonance entre les électrons mobiles du cycle avec le doublet libre de l'azote, représentés schématiquement par les formules



Cette accumulation de charge positive sur l'azote lié au radical phényle doit diminuer le caractère basique de cet atome par rapport à l'autre, et on s'attend à un déplacement de l'équilibre tautomère en faveur de la forme I.



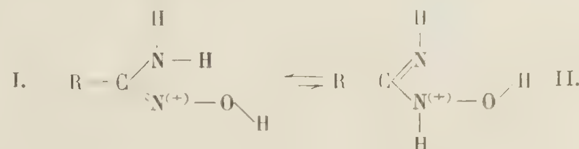
Pour toutes les substances de la forme générale indiquée ci-dessus, nous n'avons mesuré, à l'état solide, entre 1580-1500 cm^{-1} aucune bande forte, sensible à la dissociation des ponts d'hydrogène et à l'échange isotopique, ce qui exclut la possibilité que ces substances puissent exister à l'état cristallin sous la forme II. Notons ici que nous avons trouvé un fort couplage entre les vibrations

$$\delta(N — H) \text{ et } \nu(C — N)$$

du groupe amidine pour toute une série d'acétamidines NN′-disubstituées aromatiques, et que la bande amidine II se trouve, à l'état solide, vers 1540 cm^{-1} (2,3).

En solution on observe, pour toutes les substances de la même série, deux bandes sensibles à la dissociation des ponts d'hydrogène vers 3500 et 3400 cm^{-1}. Le rapport entre les fréquences observées se présente en excellent accord avec les fréquences calculées selon la relation indiquée par L. J. Bellamy pour la vibration antisymétrique et symétrique de valence du groupe NH_2(4), ce qui représente également une preuve que l'équilibre tautomère des substances dont nous venons de discuter les spectres se trouve aussi, en solution, fortement déplacé en faveur de la forme I.

Récemment nous avons pu démontrer pour tout une série d'amidoximes

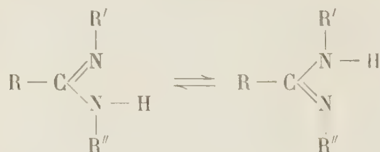


qu'elles existent sous la forme I, ce qui est tout à fait en accord avec les considérations précédentes.

Comme nous avons vérifié que ces considérations extrêmement simples se présentent toujours en accord avec les résultats expérimentaux pour une série de substances dont les spectres infrarouges étaient relativement faciles à interpréter, il nous semble très important d'indiquer la possibilité d'appliquer

ces résultats aux systèmes tautomères, où la forme, sous laquelle un composé existe est difficile à déterminer, et où même les méthodes spectroscopiques n'ont pas donné de bons résultats.

Le système tautomère d'amidines NN′-disubstituées a été plusieurs fois étudié,



et il est bien connu que dans le cas où R′ et R″ sont différents, on obtient toujours le même corps, bien que les méthodes de préparation se présentent comme variées (5).

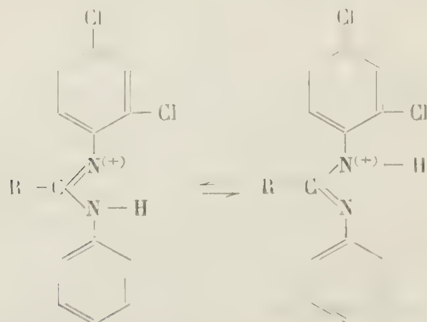
Par exemple :



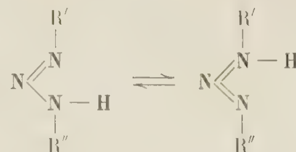
L'expérience montre que les produits obtenus dans les deux cas sont rigoureusement identiques et correspondent à un seul et même dérivé. Il semble évident qu'il s'agit d'un système tautomère et que c'est toujours la forme la plus stable qu'on obtient.

Une étude des spectres infrarouges des acétamidines NN′-disubstituées nous a montré que les différences entre les substances, où R′ et R″ sont égaux ou différents, ne permettent pas, à l'heure actuelle, de déterminer la forme vraie de ces composés. Les résultats obtenus pour les amidines N-monosubstituées sont certainement applicables pour cette série aussi, ce qui nous permetra souvent d'écrire à priori la formule la plus probable d'un composé, au moins dans les cas où R′ et R″ représentent des radicaux avec une électronégativité suffisamment différente.

Par exemple :



Les triazènes représentent une autre série, où le déplacement de l'équilibre est très difficile à observer. Ces substances sont connues par la faiblesse des bandes $\delta(N - H)$ et $\nu(C = N)$, ce qui rend la détermination encore plus délicate (6, 7).



Comme c'est aussi une série où les différences entre les énergies de résonance et de liaisons sont négligeables, il sera très probablement pour eux aussi utile de considérer le déplacement de l'équilibre seulement en fonction de l'électronégativité des radicaux R′ et R′.

Partie expérimentale.

Ce travail a pu être effectué grâce à l'aide financière de M. J. Lecomte et je le prie de trouver ici l'expression de ma profonde gratitude.

Les substances examinées ont été préparées par les collaborateurs de M. R. Delaby. Nous en avons préparé des échantillons deutérés en dissolvant des substances dans le minimum de dioxanne (séché à reflux sur le sodium) et ajoutant de l'eau lourde. Le précipité a été filtré, et le mélange de dioxanne et D_2O a été évaporé sous vide par léger chauffage. Deux ou trois traitements étaient nécessaires pour obtenir des échantillons avec une teneur de 90-95 % environ de deutérium. Toutes les opérations s'accomplissent dans un micro-appareil, conçu pour éviter l'humidité atmosphérique.

Les spectres (entre 3600 et 650 cm^{-1}) ont été enregistrés à l'aide de deux appareils Perkin Elmer, modèle 21 à prismes de NaCl et CaF_2. Les substances solides étaient examinées sous forme de poudres broyées et mouillées avec de l'huile de paraffine et de l'hexachlorobutadiène ou sous forme de pastilles de bromure de potassium. Pour les solutions les cuves de différentes épaisseurs ont été employées (entre 0,05 et 2,00 mm) en vue d'observer les concentrations différentes.

Tous les travaux chimiques ont été faits aux laboratoires de la Faculté de Pharmacie et nous tenons à remercier MM. R. Delaby et R. Damiens pour l'accueil si cordial qu'ils nous ont réservé. La partie chimique a été réalisée par MM. R. Raynaud et F. Lilly et je les remercie vivement pour le don généreux des substances.

***

Je prie M. J. Lecomte d'agréer l'expression de ma reconnaissance pour l'aide constante et les

nombreux conseils qu'il m'a donnés au cours de ce travail.

BIBLIOGRAPHIE

(1) B. et A. Pullman. — *Les Théories électroniques de la chimie organique*, (Masson et Cie, Éditeurs, Paris, 1952).
(2) D. Prevoršek. — *C.R.*, 1957, **244**, **21**, 2599.
(3) D. Prevoršek. — *Bull. Soc. chim.*, 1958, (article sous presse).
(4) L. J. Bellamy. — *Spectrochimica Acta*, 1957, **X-1**, 38.
(5) G. Tsatsas, R. Delaby et R. Damiens. — *Annal. pharm. franc.*, 1956, **14**, 607.
(6) L. J. Bellamy. — *Infra-red sepctra of Complex Molecules* (Mathuen, Londres), 1954.
(7) Travaux non publiés de l'auteur.

MISE AU POINT

DIFFUSION PAR " BALAYAGE "
APPLICATION A LA SÉPARATION DES CONSTITUANTS D'UN MÉLANGE GAZEUX

par Jean BERNARD

[*Laboratoire de Chimie minérale, Faculté des Sciences, Paris.*]

Les procédés de séparation des constituants d'un mélange gazeux par diffusion constituent un groupe très homogène, et il est difficile d'étudier l'un d'entre eux avec quelque détail sans le situer par rapport aux autres. C'est pourquoi nous rappellerons d'abord brièvement quelles sont les principales méthodes de ce groupe ainsi que leurs caractères essentiels. La classification et la terminologie que nous avons adoptées sont conformes à celles proposées en 1953 par Williamson (1) qui distingue quatre grands modes de séparation par diffusion :

1° EFFUSION D'UN MÉLANGE GAZEUX A TRAVERS UNE PAROI SPOREUSE

La possibilité de séparer les constituants d'une phase gazeuse par diffusion à travers une paroi perméable a été mise en évidence expérimentalement par Graham au xixe siècle. On sait avec quel succès l'application de cette méthode permit d'isoler, au cours de la dernière guerre les isotopes 235 et 238 de l'uranium. Trop classique pour que nous insistions sur son principe, il est toutefois intéressant de rappeler que sa mise en œuvre pose des problèmes techniques redoutables qui en font un procédé certainement très efficace mais mal adapté à des recherches de laboratoires.

2° SÉPARATION PAR DIFFUSION THERMIQUE

Si un mélange gazeux comportant deux constituants de masses molaires M_1 et M_2 est introduit entre deux parois horizontales maintenues à des températures distinctes T_1 et T_2 le constituant de plus bas poids molaire tend à se concentrer au voisinage de la paroi chaude, cependant que le constituant « lourd » se concentre au voisinage de la paroi froide jusqu'à ce qu'un état d'équilibre s'établisse. L'efficacité d'un tel système reste très faible même si le gradient de température est élevé et si les valeurs de M_1 et M_2 sont très différentes. La théorie de ce phénomène, prévu par Maxwell a été faite d'une façon très complète par Chapman (2) en 1916-1917.

Jusqu'en 1938 l'emploi de cette technique resta une curiosité de laboratoire et les rares chercheurs qui l'utilisèrent le firent dans le but de mesurer les coefficients de thermo-diffusion de divers gaz et non dans celui de les séparer effectivement.

Clusius et Dickel en 1938 (3) par une modification très simple du dispositif théorique réussirent à rendre la méthode suffisamment efficace pour séparer partiellement les isotopes 35 et 37 du chlore. La colonne de thermo-diffusion utilisée par ces auteurs peut être schématisée ainsi : Le mélange gazeux à fractionner est introduit entre deux tubes cylindriques concentriques à axe vertical. Entre les deux parois règne un gradient de température le plu- élevé possible — de l'ordre de 500 à 1 000° C/cm. — Dans ces conditions un courant de convection s'établit à l'intérieur de la masse gazeuse en même temps qu'un courant de diffusion perpendiculaire à l'axe du système. Il en résulte que le courant gazeux s'élevant le long de la paroi chaude s'enrichit progressivement en constituant le plus léger alors que le courant descendant s'enrichit en constituant lourd. Dans ces conditions, on recueille à la base de la colonne la fraction enrichie en constituant lourd et au sommet la fraction enrichie en constituant léger. L'efficacité d'une telle colonne est essentiellement fonction de

sa longueur et du gradient de température imposé. Toutes choses égales par ailleurs, elle est environ 800 fois plus grande que dans le dispositif théorique à parois horizontales.

— Un certain nombre de caractères distinguent nettement ce procédé des autres méthodes de diffusion :

a) Alors que dans les autres techniques, le fractionnement est rendu possible en obligeant le gaz d'alimentation à traverser une « barrière », soit solide comme dans le cas de la diffusion à travers les membranes perméables, soit gazeuse comme dans le cas de la méthode de « diffusion-distillation », c'est ici seulement l'existence d'un gradient imposé de température, ou, si l'on veut, l'existence d'un flux irréversible de chaleur qui rend cette séparation efficace.

b) L'existence des deux courants séparateurs circulant en sens inverse est due seulement aux phénomènes de convection thermique et non à la mise en œuvre de pompes de compression.

c) Aucune paroi perméable, isolant partiellement les deux courants l'un de l'autre n'est ici nécessaire.

d) Rien ne s'oppose à utiliser cette méthode pour séparer les constituants d'une phase homogène liquide à condition toutefois de choisir convenablement les températures des parois chaudes et froides. Il semble d'ailleurs que ce soit dans ce sens que s'orientent surtout les recherches récentes sur la thermo-diffusion.

3° SÉPARATION PAR DISTILLATION - DIFFUSION

Son principe est très simple et présente d'étroites analogies avec la méthode d'effusion. *Comme dans ce procédé, le mélange gazeux à fractionner est amené à traverser une barrière perméable, mais au lieu que cette barrière soit constituée par une membrane poreuse, c'est un gaz inerte qui joue ce rôle.* La possibilité de séparation provient alors de ce que les coefficients de diffusion des divers constituants du mélange par rapport au gaz séparateur ont des valeurs différentes. Le constituant dont le coefficient de diffusion est le plus grand diffuse plus vite que les autres. La composition du gaz ayant traversé la barrière n'est donc pas la même que la composition du gaz d'alimentation.

Le fonctionnement d'un étage de fractionnement peut alors être schématisé ainsi :

— Le gaz séparateur est introduit entre deux plateaux horizontaux P_1 (plateau inférieur) et P_2 (plateau supérieur) sous une pression généralement voisine de la pression atmosphérique.

— Le mélange homogène liquide à séparer recouvre le plateau P_1 sur une épaisseur de quelques millimètres et est porté à une température T aussi uniforme que possible.

— P_2 est porté à une température T_2 nettement plus basse. La phase gazeuse en équilibre avec le liquide d'alimentation à la température T_1 diffuse alors de façon irreversible à travers la barrière et vient se condenser sur le plateau P_2 où il suffit de la recueillir. Plusieurs étages peuvent être montés en cascade de façon à augmenter le facteur de séparation.

Comme dans une distillation fractionnée classique le mélange à séparer est alternativement vaporisé et condensé dans chaque étage, mais l'efficacité de la méthode provient, non pas de la différence de composition entre la phase liquide et la phase gazeuse en équilibre à une température donnée, mais bien de la différence de vitesse avec laquelle les divers constituants diffusent à travers la barrière. Le procédé demeure efficace même dans les cas où distillation fractionnée échoue : mélanges azeotropiques, mélanges isotopiques par exemple.

— Comme dans la thermo-diffusion, les plateaux de chaque étage sont portés à des températures différentes mais alors que dans la diffusion thermique cette différence de température était la cause même de la séparation, elle n'est ici que le moyen par lequel on crée un flux irréversible de matière. D'autres procédés pourraient éventuellement être utilisés à la même fin.

— Enfin, la méthode de diffusion-distillation présente par rapport à la méthode d'effusion certains avantages qu'il faut signaler :

— il est plus facile de réaliser une barrière gazeuse qu'une membrane poreuse ayant la même efficacité;

— il est plus facile de créer un flux gazeux irréversible en établissant entre deux plateaux une différence de température constante que par l'emploi de pompes de compression;

— le passage du mélange à fractionner à travers une barrière gazeuse nécessite une dépense d'énergie beaucoup plus faible que ce même passage à travers une paroi poreuse. Le rendement énergétique de l'installation s'en trouve nettement amélioré.

— il est possible de faire fonctionner chaque étage à la pression atmosphérique alors que les étages de fractionnement par effusion doivent pratiquement fonctionner sous une pression moyenne de quelques millimètres de mercure.

Le principal inconvénient provient de ce que l'efficacité de chaque étage est nettement plus faible

que celle de l'étage d'effusion fonctionnant dans des conditions comparables.

Pour une étude plus complète on pourra se reporter à l'article de Williamson déjà cité.

4° SÉPARATION PAR BALAYAGE

C'est ce procédé que nous nous proposons d'étudier plus en détail. Nous verrons qu'il présente d'étroites analogies avec le procédé de diffusion-distillation, c'est pourquoi nous nous sommes étendus un peu plus sur cette dernière technique.

1. — Principe de la méthode de diffusion par balayage

Nous admettrons pour simplifier notre exposé que le mélange gazeux à fractionner renferme seulement deux constituants A_1 et A_2 de masses molaires M_1 et M_2 telles que $M_1 < M_2$.

Comme dans le cas de la diffusion-distillation, la séparation est effectuée en utilisant le fait que A_1 et A_2 diffusent à l'intérieur d'une barrière gazeuse inerte avec des vitesses différentes, le constituant le plus léger diffusant généralement le plus vite.

Un schéma simple (fig. 1) fera aisément comprendre le principe de la méthode :

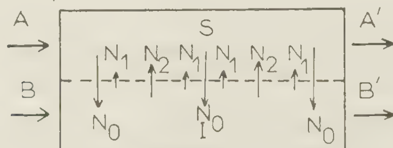


Fig. 1.

Considérons un espace clos séparé en deux par une « paroi de soutien » perméable aux divers gaz, mais dont les pores ont un diamètre nettement supérieur au libre parcours moyen des moles de A_1 et A_2. Cette paroi, dont nous préciserons ultérieurement le rôle ne joue donc aucun rôle séparateur puisque la loi de Graham n'est valable que si le diamètre des pores est inférieur au libre parcours moyen des molécules.

Au temps O, le compartiement supérieur (S) renferme uniquement le gaz séparateur A_0, alors que le compartiement inférieur renferme uniquement le mélange $A_1 + A_2$. A_0 tend à diffuser de S vers I à l'intérieur du mélange à séparer, cependant que A_1 et A_2 diffusent à l'intérieur du séparateur à des vitesses différentes. A_1 diffusant plus vite que A_2. la fraction molaire de constituant léger dans le mélange initial va donc diminuer cependant que la portion du mélange passant dans S va s'enrichir en ce même constituant. *En se référant au sens de passage du flux séparateur irréversible, on peut dire que le constituant lourd tend à s'accumuler dans le sens de passage du flux alors que le constituant léger se concentre à contre-courant.* On voit immédiatement l'étroite ressemblance entre ce schéma et le principe de la méthode par distillation et diffusion. La différence essentielle provient de ce que dans ce procédé c'est le mélange à séparer qui balaie la barrière séparatrice fixe alors que dans la technique que nous décrivons la barrière et le mélange à séparer se déplacent l'un par rapport à l'autre à contre-courant.

Le rôle de la « paroi de soutien » est, comme nous l'avons déjà dit essentiellement différent de celui de la membrane perméable utilisée dans la méthode d'effusion. Elle ne sert pratiquement qu'à contrôler plus aisément les pressions régnant dans chacun des compartiments de l'étage séparateur. Sa présence est gênante à bien des égards : elle complique notablement la réalisation des étages et diminue le rendement énergétique de la séparation. La plupart des modifications récentes apportées au schéma initial avaient pour but essentiel de la supprimer.

2. — Les divers types d'étages et de colonnes séparatrices

Il semble que la première colonne de fractionnement fonctionnant sur ce principe ait été réalisée par Hertz en 1923 [4] dans le but de séparer les isotopes du néon. Malgré le succès de cette tentative, il faut ensuite attendre jusqu'en 1939 avec les travaux de Maier [5,6] pour qu'une étude systématique du procédé soit entreprise — (quelques recherches dues aux collaborateurs de Hertz ont cependant été effectuées durant cette période).

Depuis la guerre, plusieurs groupes de chercheurs américains ont tenté d'améliorer par des modifications convenables, l'efficacité des étages séparateurs conçus par Maier. Ces recherches se sont, à notre connaissance, développées dans trois directions distinctes.

— Benedict et Boas ont surtout cherché, par une étude théorique très poussée, à préciser les possibilités de la méthode de Maier et à comparer ces possibilités avec celles des autres procédés classiques de diffusion. L'essentiel de leurs travaux est résumé dans l'excellent article « Diffusion » dû à M. Benedict et paru en 1950 dans le volume 5 de l'« Encyclopedia of chemical technology » article

auquel nous avons fréquemment fait appel dans cette mise au point ([7]).

On pourra consulter également ([6], [9]).

— J. R. Bowman, M. T. Cichelli et leurs collaborateurs ont surtout cherché, par des modifications importantes de l'étage séparateur de Maier, à supprimer la paroi de soutien entre les deux courants gazeux. Les deux articles les plus récents que nous connaissions d'eux sont parus en 1951 ([10], [11]).

— Enfin, F. A. Schwertz ([12], [13]) a réalisé en 1953 une colonne séparatrice différant notablement de toutes celles proposées par les autres auteurs, et qui lui a permis de séparer efficacement l'hydrogène des constituants lourds des gaz de haut-fourneau.

Nous étudierons successivement les divers types de colonnes de fractionnement qui ont été effectivement réalisées en suivant non l'ordre historique, mais l'ordre de complexité croissante. Il semble bien d'ailleurs que l'efficacité varie dans le même sens que la complexité.

A. — *Méthode de Schwertz — Double diffusion libre et double diffusion forcée.*

1° *Principe de l'étage séparateur :*

L'étage séparateur de Schwertz est identique à celui que nous avons décrit précédemment. Le compartiment S est balayé par le gaz séparateur A parallèlement à la paroi de soutien S. Le mélange à séparer B circule dans le même sens à travers le compartiment I. A la sortie de l'étage, le courant A est constitué par :

— La fraction de gaz séparateur n'ayant pas diffusé à travers la paroi;

— La fraction du mélange initial ayant diffusé et par conséquent enrichie en constituant léger. A′ est appelé le courant léger.

B′ contient la fraction de gaz séparateur ayant diffusé à travers la paroi et la fraction résiduelle du mélange à séparer enrichie en constituant lourd → courant lourd.

Si l'étage est assez court, on peut définir une pression moyenne p_S à l'intérieur de S et une pression moyenne p_I à l'intérieur du compartiment inférieur Bien entendu, la séparation a théoriquement lieu quelles que soient les valeurs respectives de p_S et p_I. Toutefois il est aisé de comprendre que si ces deux grandeurs sont très différentes l'une de l'autre, il apparaîtra au niveau de la paroi des phénomènes de turbulence qui tendront à diminuer l'efficacité de l'étage séparateur. Le facteur de séparation sera maximum lorsque p_S sera en moyenne le plus voisin possible de p_I. Si maintenant nous envisageons une colonne séparatrice de longueur notable, même si la condition $p_S = p_I$ est réalisée à l'entrée de la colonne, elle ne le sera généralement plus à la sortie. Il n'y a en effet aucune raison pour que le flux molaire N_0 du séparateur soit égal à la somme des flux $N_1 + N_2$ des deux constituants gazeux. Il y aura donc intérêt à régler les débits de A et de B et leurs pressions d'entrée de telle sorte que le flux du séparateur soit égal et opposé pour l'ensemble de l'étage au flux de mélange à séparer.

Ces considérations ont conduit Schwertz à distinguer deux types de diffusion :

— la diffusion double forcée, dans laquelle aucune condition particulière concernant les flux n'est envisagée.

— la double diffusion libre dans laquelle les deux flux opposés sont égaux en valeur absolue. Une des caractéristiques du travail de Schwertz est d'avoir cherché à opérer en s'imposant cette dernière condition.

2° *Réalisation d'une colonne séparatrice* (fig. 2).

Deux tubes cylindriques concentriques à axe vertical délimitent les compartiments I et S. Le tube extérieur en laiton à un diamètre de 4,9 cm et une hauteur de 60 cm. Le tube intérieur dont la partie centrale P constitue la paroi de soutien a un diamètre de 2,75 cm. Le mélange à séparer *B* est admis à la partie supérieure du tube central (compartiment I) et le séparateur à la partie supérieure de l'espace annulaire compris entre les deux cylindres (compartiment S). Les deux courants gazeux s'écoulent parallèlement de haut en bas. Les portions de tête (fraction légère) sont recueillies en A′ et les portions de queue (fraction lourde) en B′. Deux valves à pointeau R_1 et R_2 permettent de régler les débits respectifs des deux courants de telle sorte que les conditions de la diffusion libre soient réalisées.

La paroi de soutien est constituée par un mince treillis métallique dont les caractéristiques sont les suivantes :

hauteur de la paroi	: 30,6 cm
épaisseur	: 0,17 mm
orifices carrés de	: 0,085 mm de côté
nombre d'orifices au cm²	: 1 060
section efficace	: 0,06 cm² par cm² de paroi.

La paroi perméable ne s'étend pas, comme le montre la figure sur la totalité de la longueur de la colonne. Cette disposition est nécessaire si l'on veut éviter les phénomènes perturbateurs qui se produisent au voisinage des points d'admission et d'évacuation des gaz. Dans la partie centrale on peut considérer que l'écoulement des deux fluides est laminaire et que les conditions optimum de séparation sont réalisées

Deux manchons de cuivre cylindriques non perforés permettent éventuellement de réduire H, hauteur

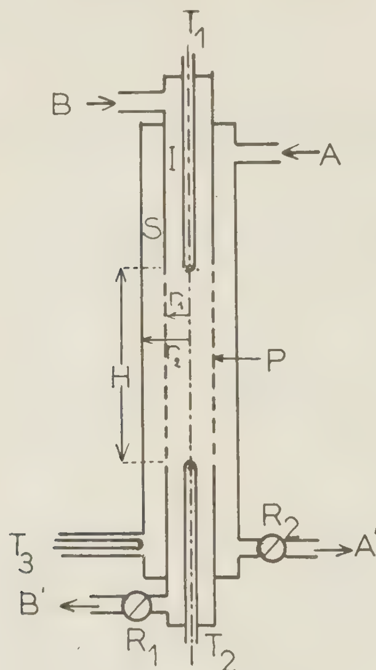


Fig. 2.

A → Courant séparateur.
A' → Courant séparateur + mélange gazeux enrichi en constituant léger.
B → Mélange gazeux à séparer.
B' → Mélange enrichi en constituant lourd + séparateur.
P → Paroi perméable.
N_0 → Flux molaire du séparateur.
N_1 → Flux molaire constituant léger.
N_2 → Flux molaire constituant lourd.

T_1, T_2, T_3 → Gaines de thermocouples.
R_1, R_2 → robinets à pointeau.
H → Hauteur efficace.
r_1 → Rayon de la paroi de soutien.
r_2 → Rayon du cylindre extérieur.

efficace de la colonne. (Dans les expériences réalisées, Schwertz a utilisé diverses valeurs de H comprises entre 10 et 30 cm).

3° *Mise en œuvre du procédé — Résultats.*

L'efficacité d'une colonne étant difficile à prévoir *a priori*, la plupart des expérimentateurs ont d'abord cherché à « essayer » leur dispositif en utilisant comme mélange à fractionner un mélange-type constitué généralement par un gaz léger : H_2 et un gaz lourd : CO_2 ou N_2 par exemple. Schwertz n'échappe pas à cette règle et ses travaux ont eu pour but de séparer l'hydrogène du gaz des hauts-fourneaux.

Dans toutes les expériences qu'il décrit, le gaz d'alimentation avait sensiblement la composition suivante :

H_2	: 57,5 %	constituant léger
CO_2	: 1,6 %	constituants lourds
CO	: 4,4 %	
N_2	: 7,5 %	
CH_4	: 26,4 %	
C_2H_4	: 2,5 %	
O_2	: 0,7 %	

— L'agent séparateur était de la vapeur d'eau surchauffée à 150° C. Ce choix est la conséquence d'un certain nombre de considérations générales qu'il est intéressant de mettre en évidence. L'agent séparateur doit posséder deux propriétés essentielles :

— ne pas réagir sur les constituants du mélange.

— pouvoir être aisément éliminé des fractions de tête et de queue recueillies à la sortie de l'étage.

Dans la plupart des cas, le mélange initial est constitué de gaz difficilement liquéfiables. Il est donc tout naturel, pour des raisons de simplicité technique, de choisir comme séparateur un gaz aisément liquéfiable. Si rien ne s'y oppose par ailleurs, il est donc tout naturel de prendre la vapeur d'eau comme séparateur. Il n'est d'ailleurs pas évident que ce choix soit le plus économique, la quantité d'énergie nécessaire pour vaporiser l'eau étant considérable.

— Enfin, signalons que dans toutes les expériences, les débits de vapeur et de gaz d'alimentation ont été choisis de telle sorte que les vitesses d'écoulement des deux fluides soient sensiblement les mêmes à l'entrée de la colonne.

Si Q et Q_0 représentent les débits respectifs du gaz d'alimentation et de la vapeur d'eau, v et v_0 étant les vitesses correspondantes, cette condition *a priori* entraîne les relations :

$$Q = \pi r_1^2 \, v$$
$$Q_0 = \pi(r_2^2 - r_1^2)v_0$$

Soit

$$\frac{Q}{Q_0} = \frac{r_1^2}{r_2^2 - r_1^2} \cdot \frac{v}{v_0} = \frac{r_1^2}{r_2^2 - r_1^2}$$

Nous ne décrirons pas en détail les diverses expériences et nous nous contenterons de résumer les résultats essentiels :

1° Toutes choses égales par ailleurs, l'efficacité de la méthode dépend essentiellement du débit en gaz d'alimentation. Il existe un débit rendant maximum la concentration en H_2 dans la fraction de tête.

Quelques résultats expérimentaux illustreront cette

propriété et permettront de se rendre compte de l'efficacité du dispositif :

Exp	Q cm^3/s	% H_2 initial	% H_2 fraction de tête
—	—	—	—
1	120	57,5	76
2	237	57,5	78,5
3	430	57,5	77,8

2° Il ne semble pas que l'augmentation de longueur de la partie efficace de la paroi augmente notablement le pouvoir séparateur.
Le % en H_2 dans les fractions de tête reste sensiblement le même pour $H = 10$ cm, et $H = 30,5$ cm.

3° La valeur de Q rendant le facteur de séparation maximum n'est pas fonction des valeurs absolues de R_1 et de R_2 mais seulement du rapport $\frac{R_1}{R_2}$.

4° La paroi de soutien n'est pas indispensable Il est possible de la supprimer. L'efficacité de la colonne en est légèrement diminuée, sans doute parce que les deux courants gazeux parallèles n'ont pas un régime rigoureusement laminaire. Deux expériences sans barrière ont effectivement été réalisées. Le gaz d'alimentation contenait 49,6 % de H_2 et 50,4 % de CO_2. Les portions légères enrichies en H_2 contenaient 70,4 et 69,1 % d'hydrogène.

Le dispositif de Schwertz présente deux avantages indiscutables :

— la colonne séparatrice est simple;

— il est possible éventuellement de l'utiliser sans paroi de soutien.

Ses inconvénients essentiels proviennent :

— de son efficacité relativement faible comme le montrent les quelques résultats que nous avons cités;

— du difficile règlage des débits des fluides à leur valeur optimum;

— de la difficulté avec laquelle ces débits peuvent être maintenus constants au cours d'une expérience donnée.

A notre connaissance, il ne semble pas que Schwertz ait cherché à utiliser sa colonne pour séparer les constituants de mélanges isotopiques, ni à monter plusieurs colonnes en cascade afin d'en augmenter l'efficacité.

Son travail comporte par contre une importante partie théorique dans laquelle il cherche à préciser numériquement l'influence de la paroi de soutien sur le facteur de séparation.

Nous n'insisterons pas sur cet aspect de la question.

B. — *Méthode de Maier.*
Colonnes séparatrices de Hertz.

1° *Principe de l'étage séparateur :*

L'étage séparateur de Maier diffère uniquement de l'étage de Schwertz par le fait que les deux courants A et B au lieu de circuler dans le même sens circulent en sens inverse l'un de l'autre.

Il est intéressant d'étudier, même de façon qualitative, en quoi cette modification peut influer sur le pouvoir séparateur d'un étage donné.

Envisageons pour fixer les idées le flux molaire N_1 du constituant léger par unité d'aire et par unité de temps. Au cours de la progression des deux courants gazeux le long de la paroi, A s'enrichit progressivement en constituant léger A_1 dont la concentration molaire x_1 dans A augmente au cours de la progression, cependant que la concentration molaire x'_1 de ce même constituant dans B diminue. On conçoit aisément — et cette propriété est en fait une conséquence de la loi de Fick — que N_1 soit une fonction croissante de $x'_1 - x_1$ (en réalité N_1 dépend linéairement du gradient de concentration $\frac{\partial x_1}{\partial r}$ à l'intérieur et au voisinage de la paroi de soutien).

Si les deux flux sont parallèles, x'_1 diminue au cours de la progression cependant que x_1 augmente. La diminution de la quantité $(x'_1 - x_1)$ va donc être très rapide. Si au contraire les deux courants sont en sens opposés, A s'enrichit bien en constituant léger au cours de la progression, mais x'_1, au lieu de diminuer, augmente puisque A rencontre des fractions de B de plus en plus riches en constituant léger. Autrement dit, x'_1 augmente au lieu de diminuer. La différence $(x_1 - x'_1)$ diminue donc plus rapidement si les courants sont parallèles que si les courants sont de sens opposés. On conçoit ainsi que l'efficacité d'une colonne à courants anti-parallèles soit supérieure à l'efficacité d'une colonne à courants parallèles.

2° *Description d'une colonne de Maier — Montage en cascade.*

Les colonnes de Maier n'ayant pas fait l'objet de réalisations techniques intéressantes depuis la guerre — à notre connaissance du moins — nous nous contenterons de les décrire sommairement et d'indiquer comment il est possible de les monter en cascade dans le but de séparer éventuellement les constituants d'un mélange isotopique.

La figure 3 dans laquelle les lettres utilisées ont les mêmes significations que dans les figures 2 et 1 montre le principe de fonctionnement d'une telle colonne.

L'agent séparateur A — vapeur d'eau dans la plupart des expériences de Maier — circule de bas en haut dans le compartiemnt annulaire S. Deux valves à pointeau R_2 et R'_2 permettent d'en régler le débit. Le mélange à fractionner B est introduit, à la partie supérieure du tube poreux P. Deux valves non représentées permettent également d'en régler le débit. A et B circulent en sens opposé le long de P. Le courant « léger » est recueilli à la partie supérieure de la colonne. Le courant « lourd » B' à la partie inférieure. Comme dans le montage de Schwertz, l'efficacité optimum est obtenue si les pressions moyennes règnant dans les deux compartiments sont aussi voisines que possible l'une de l'autre.

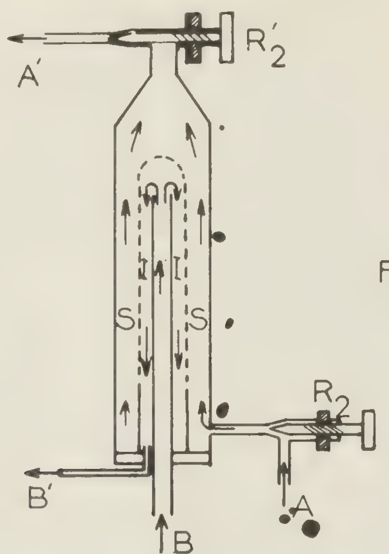


Fig. 3.

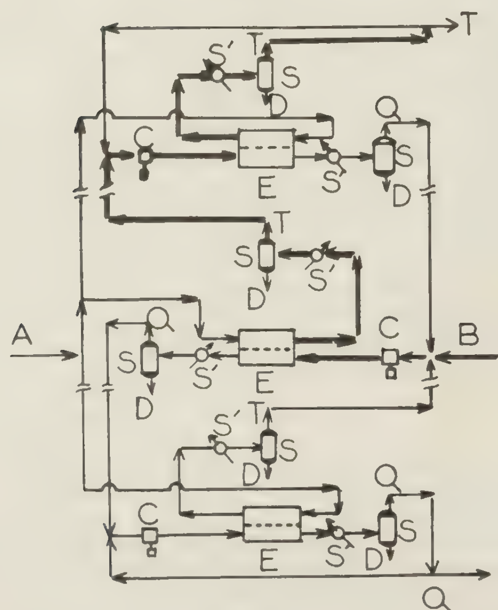


Fig. 4.

A → Alimentation en vapeur d'eau.
B → Mélange à séparer.
E → Étages séparateurs.
C → Pompes de circulation.
S, S' → Condenseurs.
D → Eau condensée.
Q → Fractions de queue.
T → Fractions de tête.

Plusieurs types de parois de soutien ont été utilisées par Maier : plaques métalliques percées de trous de 0,4 mm de diamètre, treillis à mailles plus ou moins serrées, feuilles de métal poreux analogues à celles utilisées pour filtrer les huiles lourdes. Si le diamètre des orifices est trop grand, le contrôle des pressions de chaque côté de la barrière devient très délicat; si le diamètre est trop petit, le temps d'écoulement augmente ainsi que la dépense d'énergie. Il semble que le diamètre optimum soit de l'ordre de quelques dizaines de micron.

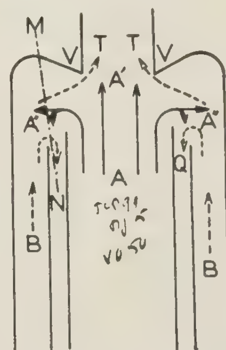


Fig. 5.

A → Vapeur de mercure.
B → Mélange à séparer.
A' → Entraînement constituant léger.
A'' → Entraînement constituant lourd.
T et Q → Fractions de tête et de queue.
MN → Section de référence.

On peut se rendre compte de l'efficacité d'une telle colonne à partir de quelques chiffres cités par Benedict :

Mélange initial $H_2 — N_2$ équimoléculaire → la portion de tête renferme 85 % H_2 et 15 % N_2;

Mélange initial $^{12}CH_4 — ^{13}CH_4$ équimoléculaire → la portion de tête renferme 50,4 % de $^{12}CH_4$.

L'efficacité de chaque étage étant limité, en particulier s'il s'agit de séparer les constituants d'un mélange isotopique, il est possible de monter en cascade un grand nombre d'étages (fig. 4).

Chaque étage est alimenté directement en vapeur d'eau par un distributeur. Le mélange circulant à contre-courant dans ce même étage provient à la fois des portions lourdes de l'étage supérieur débarrassées de l'eau qu'elles contenaient par passage à travers les condenseurs S et S′ et les portions légères T provenant de l'étage inférieur après passage à travers un condenseur identique.

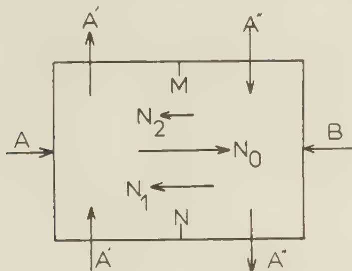


Fig. 5 *bis*.

Chaque étage comporte donc nécessairement deux groupes de condenseurs; un sur les portions de tête, l'autre sur les portions de queue, et un groupe de pompage assurant la circulation du mélange à fractionner. Le constituant léger se concentre à l'une des extrémités de la colonne, appelée tête de colonne, et le constituant lourd à l'autre extrémité. L'ensemble du montage présente d'étroites analogies avec une colonne à distiller classique.

Il ne semble pas que ce dispositif, tel que nous venons de le décrire, présente de réels avantages par rapport à la méthode d'effusion, tout au moins en ce qui concerne la séparation de mélanges isotopiques, nous reviendrons d'ailleurs sur cet aspect de la question à la fin de cette mise au point.

Une très intéressante variante de cette technique, mise au point par Hertz en 1934 a par contre pu être utilisée effectivement dans ce but au cours des années qui ont précédé la guerre.

Quoique les travaux de Hertz soient antérieurs à ceux de Maier, il nous a paru préférable d'exposer d'abord ces derniers, l'étage séparateur de Hertz étant un peu plus complexe que celui que nous venons de décrire.

3° *Etage séparateur de Hertz.*

L'étage séparateur de Hertz est constitué essentiellement par une pompe à diffusion de mercure (fig. 6) conçue de telle sorte que le jet de vapeur sortant de l'appareil entraîne le constituant léger, cependant que la vapeur de mercure se condensant dans l'étage entraîne le constituant lourd. Une coupe de la partie supérieure du dispositif (fig. 5) fera mieux comprendre le fonctionnement d'un tel étage. Une partie de la vapeur de mercure A, jouant ici le rôle de gaz séparateur subit une déflection au voisinage de V et tend à s'écouler de haut en bas dans les deux chemisages extérieurs où elle se condense d'ailleurs partiellement. Le mélange à séparer B circulant de bas en haut dans l'espace annulaire extérieur se trouve en contact avec la vapeur de mercure circulant en sens inverse. Considérons, dans la zone de contact une section quelconque telle que MN. B diffuse à contre-courant dans la vapeur de mercure — B s'enrichira donc en constituant léger au fur et à mesure que l'on se rapproche de l'axe de symétrie du système — A un moment donné, ces fractions de tête sont entraînées par le courant non déflecté de bas en haut et sortent de l'appareil. Les parties lourdes, à gauche de MN sont partiellement reprises par le courant déflecté et s'écoulent de haut en bas dans le chemisage intermédiaire. L'étage séparateur théorique, que nous avons schématisé sur la figure 5 *bis* diffère notablement de l'étage séparateur de Maier. On peut le concevoir de la façon suivante : A et B se trouvent au contact l'un de l'autre au voisinage de

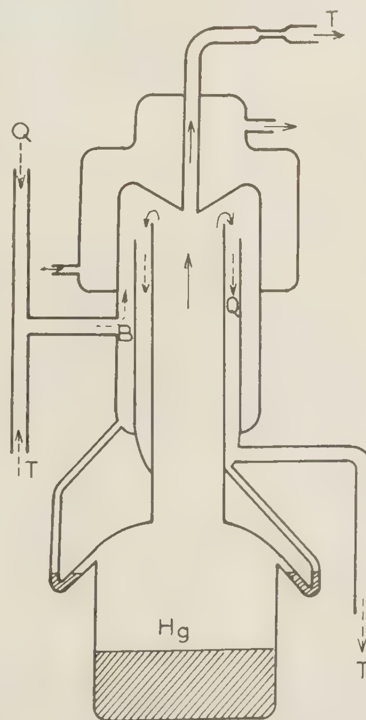


Fig. 6.

MN. Le compartiment de gauche s'enrichit en constituant léger, le compartiment de droite en constituant lourd. On crée alors un balayage des deux

compartiments par un procédé convenable : balayage de bas en haut dans le compartiment de gauche → A′ renferme alors les portions de tête — balayage de haut en bas dans le compartiment de droite → A″ renferme alors les portions de queue. Les différences essentielles avec l'étage de Maier sont les suivantes :

— il n'y a pas de paroi de soutien : A et B diffusent librement l'un dans l'autre à contre-courant.

— Ce ne sont pas à proprement parler des courants d'alimentation A et B qui permettent d'évacuer le constituant léger et le constituant lourd de la zone où s'établit la diffusion. S'il en était ainsi, on s'attendrait à trouver le constituant lourd entrainé par le courant A à la partie supérieure de l'appareil, alors que c'est l'inverse qui se produit. L'évacuation est assurée par deux courants gazeux supplémentaires qui balaient la zone de diffusion en sens inverse l'un de l'autre. On reconnaît aisément dans le courant A′ entraînant le constituant léger le jet ascendant de vapeur de mercure entraînant les portions légères par aspiration et dans le courant A″ la partie descendante du flux de vapeur de mercure entraînant les portions lourdes par condensation le long du chemisage intermédiaire. La vapeur de mercure joue un triple rôle :

— séparation des constituants par diffusion à contre-courant;

— balayage ascendant du constituant léger;

— balayage descendant du constituant lourd.

On conçoit aisément qu'il soit difficile de prévoir *a priori* l'efficacité d'un tel montage et que cette efficacité dépend essentiellement de la façon dont la trompe a été réalisée. Les travaux de Hertz et de ses collaborateurs ont permis de réaliser d'excellents étages de séparation basés sur ce principe. Le montage en série de 25 ou 30 de ces étages a permis, avant la dernière guerre de réaliser de nombreuses séparations isotopiques dont nous ne citerons que quelques exemples :

C. — *Méthode de Bowman et Cichelli.*

1° *Principe de l'étage séparateur* (fig. 7).

Il est très analogue, dans son principe, à l'étage séparateur de Hertz. L'agent séparateur balaie horizontalement de la gauche vers la droite le mélange à séparer, que l'on peut d'abord supposer immobile, pour la clarté du raisonnement. Le constituant léger se concentre à gauche du plan médiateur MN de l'étage et le constituant lourd à droite de ce plan.

L'entraînement du constituant léger est dû à un

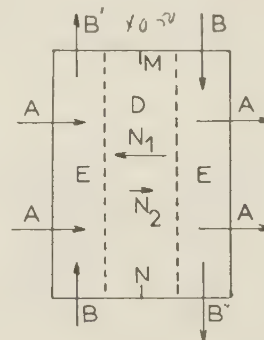


Fig. 7.

A → Flux séparateur.
B → Mélange à fractionner.
B′ → Fractions de tête.
B″ → Fractions de queue.
D → Zone « diffusionnelle ».
E → Zone d'entraînement.

courant ascendant B′ du mélange à séparer, et l'entraînement du constituant lourd par un courant de haut en bas de ce même mélange B″. Au cours de la traversée de l'étage B′ va se charger en constituant léger et B″ en constituant lourd. Nous avons présenté les faits et nous avons représenté l'étage comme si l'on pouvait distinguer une zone centrale où le mélange gazeux serait immobile et où seule la diffusion à contre-courant prenait place, et deux

Eléments	Isotopes à concentrer	Moles % Alimentation	Moles % Produits de tête	Auteurs
Néon	^{22}Ne	9,7	50	Hertz 1934
Argon	^{36}A	0,23	50	Kopferman 1937
Azote	^{15}N	1,9	20	Kruger 1938
Carbone	^{13}C	1,06	50	Capron 1939

L'absence de paroi de soutien, la possibilité de réaliser un montage en cascade sans être obligé d'adjoindre à chaque étage des pompes de compression fait de la méthode de Hertz une méthode de séparation d'isotopes beaucoup plus avantageuse que la méthode de Maier. Il semble même qu'elle soit encore plus efficace que la méthode de Cichelli dont nous parlerons maintenant.

zones latérales jouant le rôle de régions d'entraînement. Il est bien évident que cette séparation est arbitraire et qu'en fait les phénomènes de diffusion et d'entraînement coexistent en chaque point de l'étage. Le mode de raisonnement que nous avons adopté reste cependant valable et permet de présenter simplement le mécanisme de la séparation. On voit que la différence essentielle avec l'étage de Hertz

provient de ce que l'entraînement des fractions de tête et de queue est dû, non à un courant de séparateur, mais à deux courants de gaz à séparer circulant en sens inverse l'un de l'autre.

2° *Colonne de diffusion de Benedict* (fig. 8).

Quoique la colonne imaginée par BENEDICT n'ait jamais été effectivement utilisée, il est commode d'en faire une description sommaire avant que d'étudier les colonnes de CICHELLI dont la réalisation est nettement plus complexe.

La colonne de BENEDICT comporte quatre compartiments annulaires concentriques. Le séparateur (vapeur d'eau surchauffée) est admis à la base du compartiment intérieur I et diffuse radialement à travers les tubes poreux limitant ce compartiment. Le courant ascendant de gaz à séparer circule à l'intérieur du compartiment II et le courant descendant à l'intérieur du compartiment III. Ces deux contre-courants sont séparés l'un de l'autre par une paroi de soutien jouant exactement le même rôle que dans les étages de SCHWERTZ et de MAIER. Il est limité extérieurement par une paroi refroidie par une circulation d'eau. La vapeur d'eau qui a diffusé à travers le tube central et traversé la paroi de soutien vient se condenser le long de la paroi froide et ruisselle de haut en bas le long de cette paroi, facilitant ainsi par entrainement l'écoulement du courant descendant de gaz à séparer.

Le courant ascendant intérieur s'enrichit, comme nous l'avons déjà exposé en constituant léger et les fractions de tête s'écoulent à la partie supérieure de la colonne. Les fractions de queue sont recueillies à la base de celle-ci, en même temps que l'eau de condensation.

Ce montage présente *a priori* le même inconvénient que le montage de MAIER les deux contre-courants de gaz à séparer doivent être créés, de l'extérieur par le jeu de pompes de compression. Il a cependant quelques avantages sur ce dernier dispositif :

— La vitesse d'écoulement et le débit du flux séparateur radial restent les mêmes tout le long de la colonne séparatrice (alors que ces grandeurs varient d'une extrémité à l'autre de la colonne de SCHWERTZ et de la colonne de MAIER).

— Ces deux grandeurs peuvent aisément être contrôlées en modifiant le gradient de température règnant entre la paroi froide et la paroi chaude. Il est en particulier possible de régler ce flux de telle sorte que le débit molaire de constituant léger traversant radialement la paroi de soutien soit égal au débit molaire de constituant lourd traversant cette paroi dans l'autre sens (Diffusion compensée).

— L'efficacité d'une telle colonne est supérieure, pour des conditions semblables d'emploi aux colonnes de MAIER et de SCHWERTZ. Elle reste toutefois inférieure à celle d'un étage séparateur du type HERTZ.

3° *Principe des colonnes séparatrices de Bowman-Cichelli.*

L'existence d'une paroi de soutien, la nécessité de créer les deux contre-courants B′ et B″ par l'emploi de groupes de pompages extérieurs à la colonne, rendent les étages séparateurs de BENEDICT d'une construction et d'un emploi difficile.

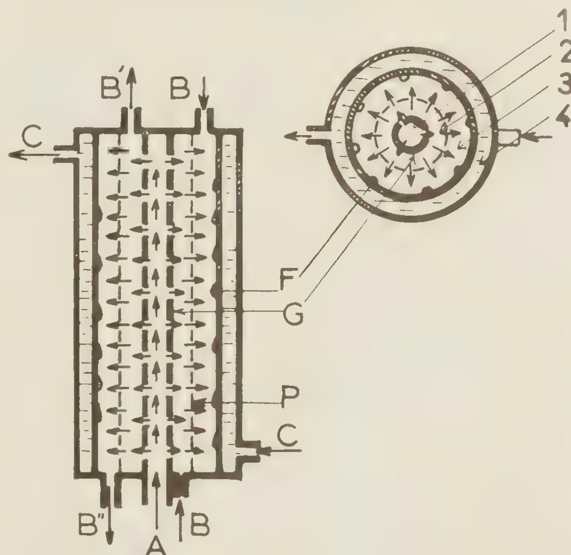


Fig. 8.

C → Eau de réfrigération.
P → Paroi de soutien.
F → Eau condensée.
G → Admission de la vapeur.

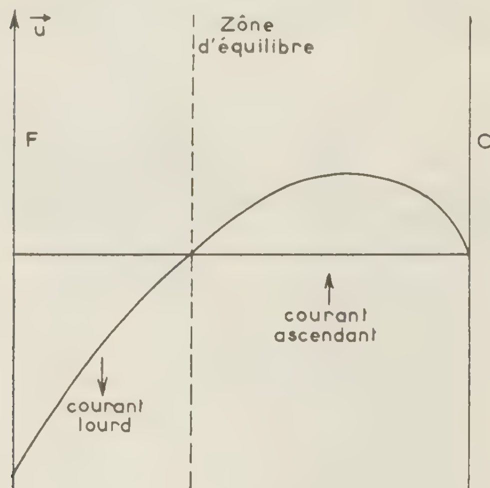
Les colonnes mises au point par BOWMAN et CICHELLI en 1950-1951 ne présentent pas ces deux inconvénients.

Leur originalité provient de ce que les deux contre-courants sont crées à l'intérieur de la colonne par un phénomène de convection. On pourra se reporter à la figure 8 pour comprendre le mécanisme. L'eau condensée ruisselant le long de la paroi extérieure de III joue le rôle d'une paroi mobile se déplaçant de haut en bas avec une vitesse u. Les couches gazeuses au contact de cette paroi mobile sont entraînées, par viscosité, avec la même vitesse u. Il se crée donc spontanément au voisinage de la paroi extérieure un courant d'entraînement B″ dirigé de haut en bas, jouant le rôle du courant lourd. Si aucun orifice d'évacuation n'est prévu, il doit nécessairement se produire un courant ascendant au voisi-

nage de la paroi chaude, ce courant jouant le rôle de courant « léger »

La répartition des vitesses entre la paroi chaude et la paroi froide a été figurée en un schéma ci-contre.

La paroi de soutien, dont le rôle essentiel était de faciliter le contrôle des débits des deux courants



devient ici inutile et peut être sans inconvénient supprimée.

Bien entendu, au phénomène de convection purement mécanique que nous avons envisagé se superpose un phénomène de convection d'origine thermique jouant d'ailleurs dans le même sens. Il serait intéressant d'établir un parallèle entre cette méthode et certaines techniques récentes de thermodiffusion dans lesquelles une des deux parois est également mobile par rapport à l'autre.

4° *Description des colonnes de Bowman-Cichelli.*

Nous avons représenté en coupe deux colonnes typiques utilisées par ces deux expérimentateurs (fig. 9 et 10). — Nous résumerons brièvement leurs caractéristiques essentielles :

Admission du mélange à séparer.

Lorsque nous avons dans le paragraphe précédent, exposé le principe des colonnes Bowman-Cichelli, nous avons admis implicitement que ces colonnes fonctionnaient en régime discontinu. L'étage séparateur étant initialement rempli avec le mélange à fractionner B, les phénomènes de diffusion et de convection prenaient place, et il était possible de recueillir à la partie supérieure de la colonne les fractions légères et à la base les fractions lourdes. Le problème du fonctionnement réel se pose différemment : l'admission et l'extraction doivent se faire de façon continue. On conçoit aisément que l'efficacité de la colonne dépendra en grande partie

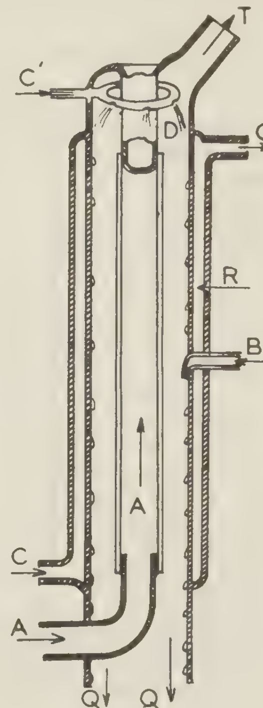


Fig. 9.

A → Vapeur d'eau séparatrice.
B → Mélange d'alimentation.
C → Réfrigération.
C' → Liquide d'entraînement.
D → Distributeur.
T et Q → Fractions de tête et de queue.

de la façon dont l'admission sera réglée : *il y a intérêt à ce que l'admission ait lieu de façon à perturber le moins possible les phénomènes de diffusion et de convection, tels qu'ils se manifesteraient si le taux d'alimentation était infiniment faible.*

L'application de cette règle entraîne plusieurs conséquences importantes :

1° *Il existe, le long de la colonne, un niveau optimum d'admission de B, ce niveau dépendant d'ailleurs de la composition initiale du mélange.*

En effet, dans l'état de régime la composition du gaz à fractionner à l'intérieur de la colonne varie avec le niveau Z — Plus riche en constituant lourd que le mélange initial à la base de la colonne, il devient moins riche en constituant lourd au sommet. Il existe certainement au niveau Z_M, déterminable par le calcul ou expérimentalement pour lequel le gaz

aura la même composition moyenne que le mélange initial. On comprend aisément que la perturbation apportée au fonctionnement de la colonne idéale

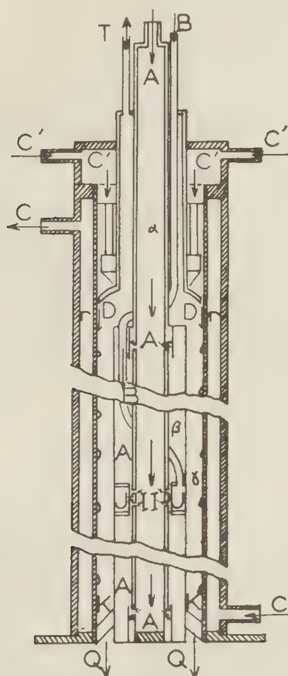


Fig. 10.

I → Perforations tube central.
J → Compartiments admission.
K → Joints de centrage.

par l'admission de B sera plus faible si B est introduit au niveau Z_M plutôt qu'en tout autre point. C'est ainsi que dans la colonne (9) utilisée surtout par Cichelli pour séparer des mélanges sensiblement équimoléculaires d'hydrogène et de gaz carbonique, le point d'admission se trouvait à 26,5 cm au-dessus de la base et à 17,7 cm du sommet (la hauteur totale efficace de la chambre de diffusion étant de 44,2 cm).

2° *Il y a intérêt à ce que le gaz d'alimentation, au moment de l'admission, renferme une proportion convenable de séparateur.*

La colonne 9 dans laquelle l'admission se fait directement ne permet pas de mélanger au préalable le gaz à fractionner et le séparateur. La colonne 10 est au contraire conçue pour remplir ce but. Le compartiment annulaire d'admission J est limité sur sa face interne et sa face externe par deux cylindres de bronze poreux. La vapeur séparatrice A, introduite à l'intérieur du tube intérieur α perforé aux niveaux I, diffuse à l'intérieur de J et entraîne dans le compartiment de diffusion γ le mélange à séparer. On conçoit qu'en réglant convenablement les débits d'admission de A et B il soit ainsi possible de faire pénétrer dans la chambre de diffusion un gaz ayant exactement la même composition, tant du point de vue de sa teneur en A_1 et de A_2 qu'au point de vue de sa teneur en séparateur, que le gaz contenu à ce niveau dans le compartiment γ.

3° *Le mode d'admission a une influence considérable sur l'efficacité de la colonne.*

B chargé ou non en séparateur est introduit au niveau optimum en légère surpression. Dans la zone d'admission il se produit nécessairement des phénomènes de turbulence gênant la libre convection qui tend à s'établir dans la colonne. Il y a intérêt à réduire autant que possible l'étendue de cette région sans pour autant réduire le débit de façon excessive. Les plus mauvais résultats sont obtenus lorsque les conduits d'admission sont larges et perpendiculaires à l'axe de la colonne. Le montage de la figure 9 est meilleur tout au moins théoriquement, car le jet d'admission est parallèle au courant descendant B'. Par contre, la saillie que fait le tube d'admission à l'intérieur du compartiment γ diminue l'efficacité de la colonne. L'admission indirecte à travers une paroi poreuse semble donner les meilleurs résultats.

4° *Influence du débit d'alimentation.*

Bien entendu toute augmentation importante du débit d'alimentation tend à diminuer l'efficacité de la colonne comme le montrent les chiffres suivants, relatifs à la colonne (9) alimentée en gaz de four à coke

Exp	H_2 aliment. %	H_2 base	H_2 sommet	Débit litres/heure
1	45,8	6,8	78,2	38,6
2	45,9	25,3	66,7	176,6
3	44,9	36,5	52,7	387,6
4	44,9	36,4	52,3	405

Toutefois, l'influence du débit dépend beaucoup du mode d'admission. Alors que dans une colonne à admission directe telle que 9 on ne peut dépasser un certain débit sans voir l'efficacité diminuer très vite, une colonne à admission indirecte telle que la colonne 10 peut supporter des débits beaucoup plus élevés sans que son efficacité diminue de façon aussi sensible. Quelques chiffres relatifs à la colonne 10 illustreront ce fait :

Exp	H_2 aliment. %	H_2 base	H_2 sommet	Débit
5	46,2	0,9	84,4	29
6	46,2	7,4	77,0	157,8
7	46,2	1,8	80,4	160
8	46,2	4,7	79,0	161

La comparaison des tableaux précédents montre que lorsque le débit est multiplié par 5, le pourcentage d'hydrogène au sommet diminue d'environ 12 % pour la colonne 9, alors qu'il ne diminue guère que de 4 % pour la colonne 10. De plus, pour un même débit, les performances de la colonne 10 sont en moyenne bien supérieures aux performances de la colonne 9.

Enfin, une dernière remarque doit être faite à ce sujet : si l'on envisage une même colonne et des mélanges à séparer différents, l'influence du débit dépend de la nature du mélange. C'est ainsi que cette influence, très notable lorsqu'il s'agit de deux gaz aisément séparables, est presque négligeable si la « séparabilité » est faible, tout au moins si le débit reste inférieur à une certaine valeur limite. Deux expériences faites avec la colonne 9 dans le but de séparer l'oxygène et l'azote de l'air ont, par exemple donné les résultats suivants :

Exp	O^2 aliment. %	O^2 base	O^2 sommet	Débit
—	—	— 6	—	—
9	21,0	20,1	21,5	11,62
10	21,0	20,1	21,4	116

Séparateur.

Nous avons déjà dit que, tout au moins dans la séparation de gaz permanents, la vapeur d'eau était l'agent séparateur le plus commode à utiliser, le flux séparateur étant alors crée par un gradient de température. Toutefois le faible poids moléculaire de l'eau et sa grande chaleur de vaporisation rendent ce procédé coûteaux. Il est possible d'utiliser d'autres vapeurs aisément condensables que la vapeur d'eau. Il est même possible de créer le flux par d'autres méthodes que celle dont nous avons jusqu'à maintenant parlé.

C'est ainsi que quelques expériences ont été tentées par Bowman et Cichelli en utilisant l'ammoniac comme séparateur. Le flux est alors crée non par un gradient de température, mais en faisant ruisseler le long de l'enceinte extérieure une solution d'acide acétique dilué. Il ne semble pas d'ailleurs que ce procédé ait conduit à des résultats particulièrement encourageants. Nous nous limiterons au cas où les colonnes utilisées emploient la vapeur d'eau comme séparateur.

La vapeur d'eau surchauffée, admise dans un tube poreux diffuse radialement vers une paroi froide où elle se condense. Dans la plupart des colonnes l'admission se fait par un tube central et la diffusion est centrifuge (colonnes 9 et 10) quelques appareils, non représentés, ont cependant été utilisés dans lesquels la diffusion était centripète, le tube extérieur jouant le rôle de paroi chaude et le tube central le rôle de condenseur. Il ne semble pas qu'il y ait avantage à utiliser ce dernier type de montage.

Lorsque l'admission est directe (colonne 9) il y a nécessairement une perte de charge de long du tube poreux. Le débit de vapeur et le taux de celle-ci à l'intérieur du mélange n'est pas constant mais diminue légèrement lorsqu'on s'élève de la base au sommet. Il en résulte une diminution de l'efficacité de la colonne. Pour éviter cet inconvénient, la colonne 10 utilise un dispositif d'admission indirecte. Le tube métallique central est perforé à différents niveaux par de petits orifices I devant lesquels se trouvent des déflecteurs. La vapeur pénètre ainsi de façon aussi régulière que possible à l'intérieur de la chambre B. L'enceinte extérieure de B, poreuse, laisse alors diffuser la vapeur à débit constant à l'intérieur de la chambre de diffusion γ. Ce dernier dispositif est certainement le meilleur.

Liquide d'entraînement.

Si, théoriquement, il est loisible d'admettre que c'est la vapeur d'eau séparatrice, condensée le long de la paroi extérieure et ruisselant le long de celle-ci, qui joue le rôle de liquide d'entraînement, il ne saurait être ainsi dans la réalité : le débit de la vapeur séparatrice n'est pas suffisant pour créer un voile liquide continu le long de l'enceinte extérieure. Il est donc nécessaire de prévoir l'admission, à l'intérieur des colonnes d'un liquide d'entraînement qui n'est d'ailleurs pas nécessairement de la même nature que le séparateur (si le séparateur est NH_2, l'entraîneur est CH_3COOH). Ce dispositif d'admission, assez délicat à réaliser complique notablement la construction des colonnes Bowman. Dans la colonne 9, le liquide d'entraînement est introduit à l'intérieur d'un tube tronqué percé de trous. Dans la colonne 10 un dispositif plus complexe, que nous n'avons représenté que schématiquement, permet d'introduire C′ par un mince espace annulaire D situé le long de la paroi extérieure de la chambre de diffusion. Nous n'insisterons pas sur les difficultés techniques que pose ce problème.

Il faut signaler également que, comme les colonnes de thermo-diffusion, les colonnes Bowman-Cichelli doivent être parfaitement centrées, ce qui en complique également la réalisation. Le moindre défaut de centrage du tube intérieur se traduit par une chute brutale de l'efficacité de la colonne.

Les dimensions des colonnes peuvent varier dans d'assez larges limites. Nous donnerons à titre documentaire les dimensions de la colonne 9 :

— hauteur efficace de la chambre de diffusion : 44,2 cm.
— diamètre intérieur de la chambre de diffusion : 1,84 cm.
— diamètre extérieur de la chambre de diffusion : 3 cm.

5° *Applications.*

Bowman et Cichelli ont d'abord cherché, comme la plupart des autres auteurs, à déterminer l'efficacité de leurs dispositifs en utilisant des mélanges types :

— mélange H_2 — CO_2;
— constituants des gaz de four à coke;
— constituants de l'air.

Les résultats obtenus varient avec le type de colonne utilisé. La colonne 10 semble être, à tous les points de vue, la plus efficace. Les valeurs numériques données précédemment permettent aisément de s'en rendre compte. Il est intéressant de comparer qualitativement ces résultats avec ceux obtenus par Schwertz à partir de mélanges initiaux identiques. Il est certain qu'une colonne telle que la colonne (10) est nettement plus efficace que la colonne de Schwertz, mais les ordres de grandeurs restent les mêmes. Ce n'est pas sur ce plan, semble-t-il que se manifeste surtout l'intérêt des colonnes Bowman-Cichelli. Cet intérêt provient essentiellement, comme nous l'avons déjà dit, de l'absence de paroi de soutien et de l'absence de groupes de pompage à chaque étage séparateur. En plus de ces recherches classiques, Bowman et Cichelli ont utilisé leurs colonnes dans le but de dépoussiérer les gaz. Elles se sont révélées extrêmement efficaces et le dépoussiérage est total quel que soit, pratiquement, le diamètre des grains en suspension dans le gaz. Il y a là certainement une intéressante et originale application de la diffusion par balayge (bien entendu, le solide en suspension joue le rôle de constituant lourd). Enfin ces auteurs ont envisagé la possibilité de séparer les constituants du mélange isotopique $^{12}CH_4$ — $^{13}CH_4$. Un avant-projet assez complet a été mis au point dans le but de produire par jour 100 grammes de ^{13}C à la concentration de 90 %. Nous ne savons malheureusement pas si ce projet a été réalisé.

***

3. — Conclusions.

Les procédés que nous avons étudiés sous le nom général de « méthodes de séparation par balayge » présentent entre eux d'étroites analogies justifiant cette commune dénomination, suggérée, comme nous l'avons déjà dit, par Williamson en 1953. Toutefois il faut bien remarquer que les divers auteurs ont, au cours de leurs recherches, utilisé pour désigner la technique particulière qu'ils employaient, des noms différents. Ainsi, pour ne citer que quelques exemples :

— Maier propose « atmolyse » pour caractériser le procédé de séparation qu'il étudie;

— Schwertz propose « double diffusion libre ou forcée »;

— Benedict utilise systématiquement l'expression « mass-diffusion » pour l'ensemble des méthodes de ce groupe alors que Bowman et Cichelli emploient bien l'expression « diffusion par balayage » mais ne l'appliquent qu'au procédé particulier qu'ils préconisent.

Il serait souhaitable, ne serait-ce que dans le but de faciliter les recherches bibliographiques, qu'un accord se fasse à ce sujet.

L'exposé que nous avons fait de ces diverses méthodes suivant de très près les travaux particuliers des différents auteurs. Il est intéressant d'essayer maintenant d'en dégager quelques idées générales et de tenter d'établir une classification faisant mieux ressortir les analogies et les différences entre ce stechniques.

Dans tous les cas, la séparation effective des constituants du mélange B est due au fait que ces divers constituant diffusent à travers un « séparateur gazeux » à des vitesses distinctes. Si l'on choisit comme sens de référence le sens dans lequel diffuse le séparateur à travers le mélange à fractionner, on peut dire que le constituant léger tend toujours à se concentrer à contre-courant du séparateur et le constituant lourd dans le sens du courant. La méthode de diffusion-distillation ne se distingue pas, à ce point de vue, des méthodes par balayage. Bien entendu, les fractions légères et les fractions lourdes doivent être ensuite entraînées hors de l'étage séparateur par un procédé convenable. *Les méthodes envisagées diffèrent essentiellement les unes des autres par la façon dont cet entraînement est réalisé.*

Si l'on s'attache à la nature de l'entraîneur les procédés de séparation peuvent être classés en deux groupes :

Méthodes à entrainement hétérogène.

L'un des courants d'entraînement (ou de balayage) de la zone diffusionnelle est constitué par le « séparateur » A, l'autre courant est constitué par le mélange à séparer B.

On trouve dans ce groupe deux procédés très voisins : le procédé Schwertz dans lequel des courants d'entraînement ont lieu dans le même sens et le procédé Maier dans lequel les deux courants d'entraînement sont en sens opposé.

Méthodes à entrainement homogène.

Les deux courants de balayage ont la même nature.

Dans la méthode HERTZ, c'est le séparateur lui-même qui joue le rôle d'entraineur.

Dans la méthode de BOWMAN-CICHELLI (et dans l'étage dont la conception est due à BENEDICT), c'est le mélange à séparer qui joue ce même rôle.

Dans tous les cas, l'entraînement a lieu en phase gazeuse alors que dans la méthode de distillation-diffusion l'entraînement a lieu en phase liquide, ce qui en constitue d'ailleurs l'originalité.

Cette distinction, somme toute assez secondaire tout au moins au point de vue théorique, n'est pas suffisante pour entraîner entre les divers types de colonnes de fractionnement des différences d'efficacité bien considérables. *Les efficacités des divers étages séparateurs de ce groupe restent du même ordre et les différences constatées tiennent beaucoup plus à la réalisation technique de la colonne envisagée qu'à son principe.*

Si toutefois on cherche à établir une classification par ordre d'efficacité croissante, on trouve successivement :

— étage séparateur de SCHWERTZ;
— étage séparateur de MAIER;
— colonne de BOWMAN-CICHELLI;
— pompe à diffusion de HERTZ.

On remarquera que les étages à entraînement homogène sont, de ce point de vue, plus intéressant que les étages à entraînement hétérogène.

Si l'on essaie de préciser cette notion d'efficacité, il est commode d'introduire la notion de rendement énergétique d'une colonne séparatrice. Si u_1 représente le travail théorique nécessaire pour séparer les constituants d'un mélange gazeux et u_2 l'énergie effectivement mise en jeu pour réaliser ce fractionnement, le rendement énergétique est évidemment défini par :

$$r = \frac{u_1}{u_2}$$

Quelle que soit la méthode de diffusion utilisée, ce rendement est toujours très faible. Cette idée générale, que l'on peut énoncer *a priori* provient essentiellement de ce que, dans tous les cas, la séparation est due à la mise en jeu de phénomènes thermodynamiques irreversibles : flux irreversible de chaleur dans la méthode de thermo-diffusion ou flux irreversible de matière dans tous les autres procédés. Nous ne citerons qu'un seul exemple pour illuster ce fait (BENEDICT 1951).

La séparation des constituants d'un mélange équimoléculaire d'hydrogène et de gaz carbonique par un procédé reversible nécessite une puissance de 39,3 chevaux-vapeurs pour une production journalière de 27×10^6 litres d'hydrogène. La même séparation effectuée de façon pratiquement totale par l'emploi d'une colonne du type BENEDICT fonctionnant dans des conditions idéales, nécessite la mise en jeu d'une puissance de 3 840 chevaux-vapeurs. Le rendement énergétique de la séparation est donc de 1,1 %. Il est en particulier beaucoup plus faible que le rendement énergétique de la même séparation effectuée par le procédé classique de liquéfaction fractionnée (16 %).

Ce fait général permet de comprendre que les méthodes de séparation que nous envisageons ne pourront être utilisées que dans des cas très exceptionnels, où les méthodes classiques de fractionnement se révèlent inefficaces ou tout au moins d'une application trop délicate. C'est ainsi qu'à notre connaissance, les fractionnements par balayage n'ont été tentés qu'en vue des applications suivantes :

— séparation de mélanges isotopiques;
— séparation de mélanges azéotropiques;
— séparation de mélanges comprenent un gaz léger H_2 ou He et des gaz lourds assez malaisement séparables par les méthodes classiques.
— dépoussiérage (BOWMAN-CICHELLI).

Si nous envisageons maintenant d'une façon plus spéciale les méthodes de balayage, l'énergie totale nécessaire pour provoquer une séparation est la somme de plusieurs termes :

— énergie nécessaire pour maintenir le balayage B;
— énergie nécessaire pour le franchissement de la paroi de soutien lorsqu'elle existe;
— énergie nécessaire pour créer le flux séparateur A.

Pratiquement le troisième terme est prépondérant et l'on peut dire, que dans la presque totalité des cas ou A est constitué par de la vapeur d'eau, *que l'énergie nécessaire pour effectuer une séparation par balayage est proportionnelle au débit de vapeur d'eau nécessaire pour réaliser cette séparation.*

Voici à ce sujet deux exemples, cités par BENEDICT et permettant de comparer l'efficacité des étages MAIER et l'efficacité des colonnes BENEDICT : Les chiffres donnés illustrent un projet de séparation des isotopes 12 et 13 du carbone visant à produire 100 g de ^{13}C à 90 % par jour

	Consommation horaire H_2O	Energie nécessaire
Etages Maier en cascade	53 100 litres	4 200 cv
Colonne théorique Benedict	38 600 litres	3 100 cv

Nous n'avons malheureusement pas de chiffres permettant de comparer les colonnes BOWMAN aux colonnes précédentes.

Enfin des considérations pratiques non négligeables

entrent encore en ligne de compte pour comparer ces divers procédés. On peut les résumer ainsi :

1° Pour une même efficacité, une colonne séparatrice, ou une cascade d'étages séparateurs est d'autant plus intéressante que la surface de la zone de diffusion est plus faible.

C'est ainsi que, toujours dans le but de préparer ^{13}C à la pureté de 90 % à raison de 100 g par jour, une série d'étages de MAIER doit avoir une surface efficace de diffusion de 6 741 m² (752 étages) alors qu'une colonne théorique BOWMAN ne nécessite qu'une surface efficace de 3 872 m².

2° Les techniques ne nécessitant pas l'emploi de la paroi de soutien sont supérieures aux autres. C'est l'avantage que présentent les colonnes de HERTZ et de BOWMAN par rapport aux autres colonnes

3° Plus le contrôle du débit de B est facile, et moins il nécessite d'organes de pompage plus l'emploi de la méthode est commode. De ce point de vue ce sont également les colonnes de HERTZ et de BOWMAN qui présentent le plus d'intérêt, comme nous l'avons déjà dit.

En résumé, les méthodes de diffusion par balayage ne constituent pas des méthodes miracles. Leur rendement énergétique très faible ne permet pas d'envisager leur emploi pour n'importe quelle séparation de mélange gazeux. Il semble que leur intérêt essentiel réside dans la séparation de mélanges d'isotopes stables. Moins efficaces que les méthodes d'effusion, elles ont une efficacité nettement supérieure aux méthodes de thermo-diffusion. Seule la difficulté de contrôle des débits et la difficulté de l'emploi des parois de soutien empêchaient de les utiliser dans ce but à grande échelle. Il semble que les perfectionnements apportés par BOWMAN et CICHELLI permettent désormais d'envisager leur emploi effectif dans ce domaine.

***

BIBLIOGRAPHIE

(1) C.W. WILLIAMSON. — *United States atomic energy commission*, SO-3252, 1953, 1, 3.
(2) S. CHAPMAN. — *Trans. Roy. Soc. (London)*, 1916, A 216, 279; 1917, A 217, 115.
(3) K. CLUSIUS et G. DICKEL. — *Z. physik Chem.*, 1939. B. 44, 397, 451.
(4) G.L. HERTZ. — *Z. physik*, 1923, 19, 35; 1934, 91, 810.
(5) C.G. MAIER. — *J. Chem. Phys.*, 1939, 7, 854.
(6) C.G. MAIER. — *U.S. Bur. Mines Bull.*, 1940. 431.
(7) M. BENEDICT. — *Encyclopedia of Chemical Technology* (Interscience encyclopedia Inc. New-York), 1950, 76, 133, tome V.
(8) M. BENEDICT. — *Manhattan Project*, tome II. *Gascous diffusion* Mac Grave Hill New-York, 1949.
(9) M. BENEDICT et A. BOAS. — *Chem. Eng. progress*, 1951, 47, 51, 62. et *Chem. Eng. progress*, 1951, 47, 111, 122,
(10) M.T. CICHELLI-WEATHERFORD, J.R. BOWMAN. — *Chem. Eng. progress*. 1951, 47, 63, 71; *Chem. Eng. progress*, 1951, 47, 123, 133.
(11) M.T. CICHELLI, WEATHERFORD, J.R. BOWMAN. — *Chem. Eng. progress*, 1951, 47, 123, 133.
(12) F.A. SCHWERTZ. — *Ann. J. Phys.*, 1947, 15, 31, 36.
(13) F.A. SCHWERTZ. — *Ind. Eng. Chem.*, 1953, 1592, 6.
(14) D. HEYMANAND, J. KISTEMAKER. — *J. Chem. Phys. U.S.A.*, 1956, 24, 1, 165, 166.

Bibliographie arrêtée le 15-9-1957.

ANALYSES DES LIVRES REÇUS

Chimie Minérale, par Louis Hackspill, Jean Besson et Albert Herold. — *Tome premier* : généralités, gaz rares, hydrogène, halogènes, familles de l'oxygène, de l'azote et du carbone; 1 vol. broché XI-884 pages (in-16 jésus), 3 600 F. *Tome second* : famille du bore, métaux alcalino-terreux et alcalins, éléments de transition; 1 vol. broché 815 pages (in-16 jésus), 3 600 F; collection Euclide, Presses Universitaires de France, Paris, 1957 et 1958.

Les auteurs ont destiné ce traité aux candidats à la licence et à l'agrégation, aux élèves des écoles supérieures de chimie et à ceux des facultés de pharmacie. En complément de ces programmes, ils ont estimé utile d'aborder certaines questions qui, en raison de leur actualité ou de l'éventualité d'applications, sont susceptibles d'éveiller l'intérêt de l'étudiant, qu'il se destine à l'enseignement, à la recherche ou à l'industrie. Bien que supposant connus les principes fondamentaux de chimie générale et de physico-chimie figurant aux programmes du certificat propédeutique M.P.C. et de la classe de mathématiques spéciales, les auteurs sont cependant revenus sur ces questions chaque fois qu'ils l'ont jugé utile, en accompagnant un exposé élémentaire d'exemples concrets fournis par les propriétés d'un corps étudié.

Le tome premier débute par un rappel de connaissances sur la structure de la matière et la classification périodique des éléments, sur la liaison chimique et la valence et des notions sommaires de cristallographie géométrique et physique. Après ces quelques cent pages d'introduction, on aborde l'étude systématique des monographies, les différents chapitres étant successivement consacrés à l'air, à l'oxygène et aux gaz rares (43 pages), à l'eau et à l'oxygène (59 pages, dont 11 sur les réactions et le potentiel d'oxydo-réduction en solution et 6 sur le deutérium et ses composés) à l'ozone et l'eau oxygénée (38 pages) à la famille des halogènes (130 pages, dont 20 sur les acides et les bases), à la famille de l'oxygène (118 pages), à la famille de l'azote (219 pages) et à la famille du carbone (162 pages).

Les monographies se poursuivent dans le tome second, dont les différents chapitres sont successivement consacrés à la famille du bore (75 pages), à la famille des métaux alcalino-terreux (93 pages dont 12 sur la radioactivité naturelle), à la famille des métaux alcalins (100 pages), à la famille du cuivre (70 pages), à la famille du zinc (52 pages), aux métaux des terres rares et aux actinides (64 pages, dont 17 sur la radioactivité artificielle et les éléments transuraniens), à la famille du titane (25 pages), à la famille du vanadium (27 pages), à la famille du chrome (63 pages), à la famille du manganèse (33 pages), à la famille du fer (120 pages) et à la famille du platine (25 pages). L'ouvrage s'achève sur un index alphabétique des auteurs et des matières, présenté, tout comme les tables des matières, de manière à permettre d'utiliser le traité comme un petit dictionnaire de chimie minérale.

Le tout est présenté de façon très claire, dans un large esprit didactique. Une place est faite toujours à l'historique des découvertes; les auteurs se sont souciés de justifier, dans la mesure du possible, le pourquoi des méthodes et des propriétés et se sont tenus au courant de la plus récente actualité. Aussi bien ce manuel sera-t-il précieux non seulement aux étudiants, mais à tous ceux, professeurs, ingénieurs, chercheurs, ayant le désir tout à la fois de se remémorer rapidement dans ses traits fondamentaux la chimie des éléments et des composés minéraux et d'en connaître les dernières acquisitions.

G.E.

Matière, Électricité, Énergie, par Geneviève Darmois; 1 vol. broché, 128 pages (in-8° couronne), 180 F; collection « Que sais-je ? », Presses Universitaires de France, Paris 1957.

Dans cet exposé de vulgarisation, l'auteur s'est proposé de préciser les relations entre la matière, l'électricité et l'énergie. Après un résumé de propriétés fondamentales de l'état gazeux, de l'état liquide et de l'état solide, on trouvera un aperçu des connaissances sur l'électron négatif, les constituants du noyau atomique, la conservation de l'énergie, le principe de Carnot et l'évolution de l'énergie, l'énergie rayonnante. Ce petit livre permet de prendre une vue panoramique de bon nombre de théories contemporaines.

G.E.

La Radioactivité des Roches, par René COPPENS; 1 vol. broché, 126 pages (in-8° couronne), 180 F; collection « Que sais-je ? », Presses Universitaires de France, Paris 1957.

C'est une introduction à la connaissance de cette science nouvelle que constitue la radiogéologie, dont l'auteur décrit les progrès dans le meilleur esprit critique sans taire les problèmes en suspens. Après une introduction sur les phénomènes radiogéologiques, les chapitres sont respectivement consacrés à la constitution de la matière, à la radioactivité en général, puis à la radioactivité des roches ignées et à la radioactivité des roches sédimentaires, enfin aux applications à la mesure des temps géologiques par la radioactivité et au bilan thermique du globe terrestre. La table des matières rappelle les divers paragraphes et l'on trouve aussi une bibliographie sommaire et un index.

G.E.

La Géochimie, par Jean-Louis JAEGER, 1 vol. broché, 120 pages (in-8° couronne), 180 F, collection « Que sais-je ? », Presses Universitaires de France 1957.

Dans ce petit ouvrage, où l'exposé des faits est bien agencé, l'auteur commence par définir la géochimie, dont le domaine est l'écorce terrestre, et en préciser les limites. Il montre combien elle est redevable à la chimie physique et au développement des connaissances sur la structure de la matière. Aussi bien traite-t-il des éléments chimiques et des combinaisons, avant d'en venir à la classification géologique des éléments, à la répartition quantitative des éléments dans l'écorce terrestre, au cycle géologique et au cycle géochimique, au rôle géochimique des éléments radioactifs et à l'application de la géochimie à la recherche des gîtes; une bibliographie sommaire est donnée.

G.E.

Dielektrische Messmethoden zur quantitativen Analyse und für chemische Strukturbestimmungen, par Friedrich OEHME; 1 vol. cartonné; 134 pages (15 × 23), 15,80 DM; Verlag Chemie, Weinheim, 1958.

Cette monographie a pour but de montrer aux chimistes tout le parti qu'ils peuvent tirer de la mesure des constantes diélectriques et des pertes diélectriques pour la détermination des structures et la résolution de problèmes analytiques. Ces méthodes intéressent plus spécialement les non-électrolytes, mais trouvent aussi application en biochimie et en microbiologie. Si ces techniques ont été jusqu'à présent relativement peu utilisées par les chimistes, c'est qu'elles impliquaient des connaissances particulières dans le domaine de l'électronique; mais on trouve maintenant sur le marché des appareils accessibles aux chimistes pour des buts divers, de telle sorte que ces méthodes d'étude et d'analyse sont appelées à connaître une plus grande extension.

Après avoir défini les notations et symboles de montage, l'auteur expose dans la première partie comment se mesurent les constantes diélectriques et les pertes diélectriques; les principaux paragraphes traitent de considérations théoriques, électrophysiques et de physique moléculaire, puis des bases de la technique des mesures, tant en courant continu qu'en courant alternatif, des appareils de mesure qu'on trouve dans le commerce, enfin des méthodes pratiques de mesure des constantes diélectriques sur les liquides, les poudres, plaques, feuilles et films, des méthodes de mesure des pertes diélectriques sur les liquides.

La deuxième partie est consacrée aux applications pratiques des mesures diélectriques, d'abord et surtout des mesures de constantes diélectriques aux études de structure (connaissance des états d'ordre dans les liquides, détermination des moments dipolaires, des temps de relaxation et incréments diélectriques, des masses moléculaires, propriétés diélectriques des substances pures, des colloïdes, des émulsions, des systèmes biologiques, recherches de cinétique dans le domaine des chlorations, estérifications, autoxydations, transpositions) et à la résolution de problèmes analytiques (contrôles de pureté, dosages de l'eau dans les solvants, les solides, les pâtes, susceptibles de déterminations continues et d'enregistrement, analyse des mélanges, contrôles industriels), puis des mesures des pertes diélectriques (en particulier à l'étude des hauts-polymères organiques).

L'ouvrage s'achève sur une littérature bibliographique classée alphabétiquement et un index des matières. Présenté de façon méthodique et claire, il est destiné à rendre de précieux services aux chimistes comme aux physico-chimistes.

G.E.

La structure atomique et la résistance des métaux, par N. F. MOTT traduit par Geneviève GUÉRON, 1 vol. broché, VII-91 pages 12 × 18, 26 figures dont 13 planches hors textes, 750 F; Dunod, Paris, 1958.

Ce fascicule renferme le texte de trois conférences données à un auditoire non scientifique dans le but

de lui faire comprendre comment des propriétés mécaniques de métaux et d'alliages, demeurées sans interprétation jusqu'à ces dernières décades bien qu'elles fussent connues depuis l'antiquité, ont pu être justifiées par des considérations de structure atomique, en faisant appel au modèle d'atome le plus simple. L'auteur montre que le responsable de ces propriétés est un certain dérangement de l'assemblage des atomes que l'on nomme dislocation; il explique au profane en quoi consiste une dislocation, comment les atomes étrangers viennent s'y localiser, pourquoi les cristaux contiennent des dislocations. La lecture est facilitée par de nombreuses figures qu'il serait plus aisé de suivre si elles étaient rassemblées.

G. E.

Étude des textures piézoélectriques, par A.V. Shubnikov, I.S. Zheludev, V. P. Konstantinova et I. M. Silvestrov, traduit du russe par A. Daknoff, 1 vol. relié toile sous jaquette, IX-207 pages (14 × 22) 2 750 F; Dunod, éditeur, Paris 1958.

Ce livre est la traduction de l'ouvrage paru sous le titre « Isseldovanie Piezoelektritcheskikh Textur » publié par les éditions de l'Académie des Sciences de l'U.R.S.S. Il peut être considéré comme une reproduction, entièrement modifiée et complétée par de nouvelles données, de l'ouvrage de A. V. Shubnikov paru en 1946 sur « les textures piézoélectriques ». La première partie, due à A. V. Shubnikov, traite des problèmes de la théorie des textures piézoélectriques et considère successivement les types de textures, la polarisation des textures, les composantes du vecteur de polarisation et leurs transformations. La seconde partie, expérimentale, présentée par V. P. Konstantinova et I. M. Silvestrova, est relative aux propriétés électriques des textures en sel de Seignette; on y trouve décrites la préparation des textures, leurs propriétés physiques, les vibrations des lames de texture en sel de Seignette. La troisième partie, expérimentale elle aussi, rédigée par I. S. Zhelulev, concerne les textures piézoélectriques comportant un mélange de titanate de baryum et d'une autre substance piézoélectrique; après des indications sur les matières premières et les méthodes de préparation des échantillons, il est traité des propriétés diélectriques des textures et de leurs propriétés piézoélectriques, puis des condensateurs et piézoéléments en systèmes hétérogènes contenant du titanate de baryum, enfin de l'excitation des vibrations de flexion sur les lames métalliques à l'aide du titatanate de baryum polycristallin. L'ouvrage s'achève sur 64 références bibliographiques. Il renferme maints renseignements nouveaux et s'adresse à la fois aux physiciens et aux ingénieurs par le soin qui est apporté à la description des techniques de préparation et des propriétés physiques.

XXX.

Électrochimie, Électrodes de Référence et Constitution de la Couche double. — Colloque international n° 73 du Centre National de la Recherche Scientifique; 1 vol. relié, 304 pages (16 × 24), Service des publications du C.N.R.S., Paris 1957.

Un coloque international d'électrochimie, organisé sous l'égide du Centre National de la Recherche scientifique par le Professeur E. Darmois, Membre de l'Institut, s'est déroulé à la Sorbonne du 15 au 20 octobre 1956; il fut consacré aux deux questions suivantes : électrodes de référence et constitution de la couche double; outre ces sujets principaux, quelques autres questions ont été traités. Les textes des mémoires, communications, interventions et discussions sont rassemblés dans cette publication, entièrement rédigé en langue française.

Les mémoires et communications relatifs à la constitution de la couche double sont les suivants : la théorie de l'électrocapillarité, absorption concomitante des cations, anions et molécules à activité superficielle sur la surface d'électrode par T. Kambara; la capacité de la couche double et le comportement anodique du thallium étudiés par la méthode oscillographique répétitive, par Tourky et E. M. Khairy; la théorie des solutions moyennement concentrées d'électrolytes forts par E. Hückel; courbes de charge et tensions de Volta sur des surfaces de platine et d'argent recouvertes d'oxygène, par E. Lange; application de la loi de Faraday à l'étude de la double couche électrochimique d'une anode soluble, par I. Epelboin et M. Froment.

Les mémoires et communications relatifs aux électrodes de référence sont les suivants : le mécanisme des réactions se produisant aux électrodes (de référence) d'hydrogène, par B. E. Conway et J. O. M. Bockris; analyse des constantes de vitesse des électrodes Pt/H et Pd/H près de leurs potentiels réversibles à circuit ouvert, par S. Schuldiner et J. P. Hoare; électrodes et tensions de référence, par G. Milazzo; quelques remarques sur la surtension d'hydrogène, par G. et E. Darmois; la surtension d'hydrogène sur des électrodes de grande activité, par M. Breiter; sur l'emploi de l'électrode à calomel saturée dans les mesures de tensions relatives d'électrodes, par Valensi et Maronny; étude comparative de quelques électrodes de référence en milieu de sel fondu, par Bonnemay; une électrode de référence utilisable dans des bains fondus de fluorures, par M. Coriou; problèmes théoriques et pratiques

posés par l'étude des piles dans les sels fondus fusibles à haute température, par G. Petit; aspects de l'application des électrodes de référence dans l'étude des phénomènes de polarisation, par R. Piontelli.

Quatre communications sont relatives à des sujets divers : équilibre électrochimique aux électrode solides, par M. Vermileya; mesures de coefficients de viscosité pour des solutions électrolytiques, par M. Kaminsky; du rôle joué par la solvatation des ions dans l'électrosmose, par H. Collet; un calcul thermodynamique de la solvatation des ions, application à l'acétate de cuivre, par Y. Doucet.

XXX.

Verhandlungsberichte des Kolloid-Gesellschaft, Band 18: **Kolloidchemie Makromolekularer Naturstoffe,** Vorträge und Diskussionen gehalten auf der 18. Hauptversammlung in Bad Oeynhausen am 26. und 27. september 1957, herausgegeben von Prof. Dr. Hans Erbring und Prof. Dr. F. Horst Müller; 1 vol. cartonné, IV-188 pages (19 × 27), 50 DM; Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt 1958.

Cette publication relate les exposés présentés sur la chimie colloïdale des produits naturels macromoléculaires, et les discussions auxquelles ils ont donné lieu, lors de la 18e Réunion de la Kolloid-Gesellschaft. Elle débute par un rapport de présentation de H. Erbring. Sur les 22 mémoires, 18 sont rédigés en allemand, 3 en anglais, 1 en français. Trois mémoires sont relatifs aux substances fibreuses (ultratexture par K. Hess; interprétation des petits angles de diffraction X des fibres de cellulose, par D. Heikens, P. H. Hermans et A. Weidinger; catalyseurs de dégradation des fibres textiles par la lumière, par A. Sippel), trois aux phénomènes de gonflement (R. Bartunek; G. Rehage) ou de gélification (D. Bourgoin et M. Joly), trois à des sujets d'intérêt biologique (réactions entre macromolécules biologiques de toxine diphtérique et d'antitoxine, par H. L. Booij; chimie de surface et activité biologique de polypeptides cycliques, par A. V. Few; comportement de protéines aux interfaces, par J. H. Schulman et M. J. Fraser), trois à l'amidon et aux polysaccharides (l'eau du grain d'amidon, par M. Ulmann; constitution et propriétés des polysaccharides, par H. Deuel et H. Neukom; structure colloïdal de polysaccharides des plantes, par E. L. Hirst), quatre au caoutchouc (structure par microscopie électronique, par Th. G. F. Schoon; combinaisons intermédiaires lors de la vulcanisation par le soufre accélérée par des bases organiques, par W. Scheele et M. Cherubim; vulcanisation par le soufre en présence de mercaptobenzothiazole, par O. Lorenz et E. Echte; influence sur l'état colloïdal du bitume, par K. Nachtigall et U. P. Elia), trois à des hauts-polymères de synthèse (fractionnement de hauts-polymères chimiquement hétérogénés, par O. Fuchs; polymérisation dans l'émulsion à trois phases, par H. Wenning; structure des polytétrafluoréthylènes, par G. Butenuth), trois à des mesures physicochimiques (mesures de viscosité et de diffusion sur des solutions macromoléculaires, par S. Claesson; effets thermiques par étirement, par Ad. Engleter; modification des spectres de relaxation de hauts-polymères avec leur traitement préalable, par F. Krum).

XXX

Les Peroxydes Organiqnes en Radiobiologie, par R. Latarjet, T. Alper, AV. Butler, P. Demerseman, J. Durup, M. Durup, P. Douzou, M. Ebert, L. H. Gray, V.H. Horgan, A. Howard, H. Marcovich, D. Maxwell, S. Okada, C. Paquot, J. St. Philipot, B. W. Porter, N. Rebeyrotte, D. B. Roodyn, F. H. Sobels, C. Vermeil, J. Weiss.

Éditeur général M. Haïssinsky. — Publié simultanément (1958) en France par Masson et Cie, Paris; en Grande-Bretagne par Pergamon Press LTD, Londres; aux U.S.A., par Pergamon Press, INC, New-York.

Les peroxydes organiques en contact avec certains tissus biologiques y produisent des altérations qui semblent souvent analogues aux lésions induites par l'action des radiations ionisantes sur les mêmes milieux. Lors du colloque tenu à Paris les 9 et 10 janvier 1957 et dont les travaux sont publiés dans ce volume, il était déjà démontré qu'il n'y avait pas là un radiomimétisme semblable à celui des produits chimiques tels que : moutardes, ypérites, etc.; les peroxydes organiques apparaissaient déjà comme véritables intermédiaires dans les processus chimiques de l'apparition des radiolésions. La confrontation des travaux de biologistes et physicochimistes pouvaient apporter certains éclaircissements sur la nature intime de ces processus et ce fut là le but du colloque comme de l'ouvrage présenté ici. On y trouve donc exposés de nombreux résultats expérimentaux sur les effets des irradiations de divers produits chimiques et biologiques, effets tantôt purement chimiques (oxydations, réductions, polymérisations, dégradations, etc), tantôt biologiques (effets génétiques, inactivation de bactériophages, etc.). Tant par les conclusions de ces divers travaux que par les discussions qu'ils ont provoquées,

il apparaît que les peroxydes ne sont pas les seuls intermédiaires responsables de tels effets; il faut tenir compte d'autres entités chimiques, plus ou moins stables dans le milieu (ions, radicaux, radicaux-ions) et connues en chimie des radiations, entités dont l'action chimique propre peut s'ajouter ou se retrancher à celle des peroxydes.

Par ailleurs les effets si importants de l'oxygène présent dans le système irradié sont examinés et des essais d'interprétation de son intervention dans les mécanismes sont exposés.

Du point de vue forme, l'ouvrage a gardé la présentation bilingue du colloque; si certains peuvent le regretter, il semble néanmoins difficile que la traduction puisse garder toutes les nuances de la pensée, surtout pour un tel sujet où la formulation des hypothèses n'a que très rarement la précision habituelle en d'autres disciplines. Dans cette science encore jeune, le jargon n'est pas très hermétique; aussi le livre n'est-il pas réservé aux seuls spécialistes de Radiobiologie qui n'ont pu assister au colloque. Physico-chimistes, chimistes organiciens, biologistes, physiologistes y pourront trouver certains enseignements, ainsi que ceux qui voudraient y chercher à caractériser la démarche de l'esprit scientifique dans une science encore en pleine évolution.

J. Pucheault.

La Chromatographie, par L. Savidan, 1 vol, relié toile souple, VII-109 pages 11 × 16, 680 F; Dunod, Paris, 1958.

Cette monographie, laissant volontairement de côté l'emploi des résines échangeuses d'ions, traite de la chromatographie d'adsorption et de partage. Une analyse mathématique simplifiée des phénomènes est suivie d'une présentation détaillée des principes et techniques de la chromatographie. Chacune des méthodes utilisées : élution directe, analyse frontale ou par déplacement, pour l'adsorption, chromatographie à phases inverties ou à deux dimensions, pour le partage, fait l'objet d'indications précises et critiques sur les techniques utilisées et les possibilités qu'offre chaque mode opératoire. Les caractéristiques des différents adsorbants et solvants et, d'une façon générale, tous les paramètres d'intérêt pratique, sont étudiés.

Enfin la dernière partie du livre examine les multiples domaines relevant de la chromatographie, soit comme méthode préparative, soit comme méthode d'analyse, en s'appuyant sur un nombre important d'exemples.

Le plan de cet ouvrage a conduit à traiter de la chromatographie en phase gazeuse dans le cours des diverses parties, sans qu'un chapitre particulier lui ait été réservé. Peut-être peut-on le regretter; l'ensemble n'en constitue pas moins un exposé clair, très documenté et d'une lecture facile, qui pourra rendre service à beaucoup.

Clément Troyanowsky.

Récents progrès en microcalorimétrie, par E. Calvet et H. Prat. 1 vol relié toile souple, IX-150 pages 11 × 16, 880 F; Dunod, Paris, 1958.

Ce petit livre, œuvre de deux spécialistes bien connus de la microcalorimétrie, constitue une revue complète de cette technique, des résultats qu'elle a permis d'obtenir et de ceux qu'on peut en espérer. Il est divisé en trois parties d'égale importance. La première donne le principe et les détails de construction des appareils, ainsi qu'une analyse de leur étalonnage et de leurs performances. La seconde, consacrée aux applications physico-chimiques, montre bien la variété des études possibles : mesure de chaleurs spécifiques, conductibilités thermiques, chaleurs de dissolution ou mélange, mesures thermochimiques, mesures de surfaces spécifiques et d'encombrements moléculaires, chimie de l'alumine et des ciments, etc...

La troisième partie, due au Professeur Prat, traite de la microcalorimétrie biologique : l'étude des dégagements de chaleur des organismes, tant végétaux qu'animaux, est une source de renseignements précieux sur d'innombrables phénomènes : à titre d'exemple, on a pu ainsi constater que le largactil (chlorhydrate de chloropromazine) exerce une action analogue sur les cellules végétales et animales, ce que les applications thérapeutiques du produit ne pouvaient laisser soupçonner.

L'ensemble, judicieusement fragmenté et solidement charpenté, constitue une excellente introduction à cette technique, qui est certainement promise à un brillant avenir dans les laboratoires de recherche.

Clément Troyanowsky.

Les semi-conducteurs, par P. Aigrain et F. Englert, 1 vol. relié toile souple, 214 p. (11 × 16), 980 F; Dunod, Paris, 1958.

Depuis une dizaine d'années, les recherches sur les semi-conducteurs ont pris une importance considérable : d'une part théorique, par le perfectionnement de notre connaissance de l'état cristallin et d'autre part pratique, par ses nombreuses applications, notamment en électronique. Jusqu'ici cependant, les ouvrages en langue française traitant de

ces questions étaient très peu nombreux. Le livre de MM. AIGRAIN et ENGLERT, publié récemment, vient donc très opportunément satisfaire le désir d'information de nombreux chercheurs et ingénieurs.

Après avoir rappelé très brièvement, les notions et les formules indispensables de Mécanique quantique et de Mécanique statistique, les auteurs traitent quelques problèmes de la théorie de l'état solide : propriétés électroniques du cristal parfait et théorie des bandes, déplacement et masses effectives des électrons et des trous positifs libres, conductivité et rôle des centres d'impuretés, influence d'un champ magnétique (effet HALL), influence d'un rayonnement électromagnétique (photoconductivité). Ces connaissances acquises, le lecteur est en mesure d'aborder la théorie des barrières de potentiel à la jonction de semi-conducteurs de types différents puis son application à la conception et au fonctionnement des transistors.

Les récentes découvertes sur les semi-conducteurs et la fabrication des transistors à l'échelle industrielle sont le fruit d'une compétition de progrès dans le domaine purement physique signalé ci-dessus et de recherches chimiques. Les auteurs n'ont pas manqué d'aborder cet aspect du problème en traitant brièvement dans un chapitre des méthodes d'obtention de produits de très haute pureté (fusion de zone), de préparation de monocristaux volumineux puis d'inclusion en certaines régions de ces monocristaux de certaines doses d'impuretés.

Naturellement, dans le cadre relativement restreint de cette monographie, les auteurs ne pouvaient traiter toutes les applications actuelles des semiconducteurs. Ils indiquent néanmoins dans le dernier chapitre le principe de celles qui semblent actuellement les plus prometteuses : photodiodes, batteries solaires, thermopiles et réfrigérateurs PELTIER. Ainsi cet ouvrage, non seulement permet au lecteur d'acquérir une formation fondamentale dans ce domaine, mais elle lui en découvre les perspectives et l'incite à aborder une littérature de recherche plus spécialisée.

E. GRILLOT.

ERRATUM

Dans l'analyse des livres reçus du numéro de juillet-août 1958, page 577.

au lieu de : **Actions chimiques et biologiques des radiations,** R. LATARJET, les Peroxydes organiques en radiobiologie.

lire : **Comptes rendus du premier colloque sur la formation et le rôle des peroxydes organiques en radiobiologie,** organisé par R. LATARJET. tenu à Paris, les 9 et 10 janvier 1957, à l'Institut du Radium.

SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE

Reconnue d'Utilité Publique par décret du 9 Août 1937

BULLETIN D'ADHESION

à renvoyer au Secrétaire Général, G. EMSCHWILLER
École supérieure de Physique et de Chimie, 10, rue Vauquelin, Paris Ve

---

Je demande mon admission au titre de Membre de la Société de Chimie Physique, avec abonnement au Journal de Chimie Physique

Nom du Demandeur : ....

Prénom : ....

Titres ou Profession : ....

....

Adresse : ....

A ...., *le* 19

MM. ....

consentent à présenter ma candidature.

Signature du demandeur : ....

Signature des parrains : ....

....

CHARTRES IMPRIMERIE DURAND. — Dépôt légal N° 2392. — Le Gérant : M. CHÂTELET

Printed in France.

JOURNAL DE CHIMIE PHYSIQUE

(10 fascicules par an)

Comité de Direction:

Edmond BAUER, Georges CHAMPETIER, Jacques DUCLAUX, Guy EMSCHWILLER, René WURMSER

Rédacteur en Chef:
Georges KERSAINT

Secrétaire pour la Belgique : Jean TIMMERMANS

Secrétaire pour la Suisse : Emile-A. BRINER

PRIX DE L'ABONNEMENT 1958

(Frais d'envoi compris.)

France .... 5 000 francs
Étranger .... 6 000 francs

Pour les membres de la Société de Chimie Physique

(Cotisation et frais d'envoi compris)

France .... 4 000 francs
Étranger .... 5 000 francs

Les abonnements pris par les libraires ne sont acceptés qu'aux prix de Frs : 5 000 pour la France et Frs : 6 000 pour l'Étranger.

Règlements :

Tous les règlements doivent être effectués à l'ordre du Trésorier de la Société de Chimie Physique, 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e (Comptes chèques postaux, Paris, No 61-31).

Agent exclusif pour les U. S. A. et le Canada : STECHERT-HAFNER, Inc., 31 East 10 th Street, New-York, 3. N. Y.

Agent pour l'Allemagne : VERLAG CHEMIE, Bergstrasse, Weinheim.

Rédaction : Pour l'envoi des mémoires et tout ce qui concerne la Rédaction, s'adresser au Rédacteur en Chef G. KERSAINT, Laboratoire de Chimie du Muséum d'Histoire Naturelle, 63, rue de Buffon, Paris, 5e, Tél. GOB. 32-64.

SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE

(Fondée en 1908.)

Réunions. — Les réunions de la Société de Chimie Physique ont lieu, en principe, les deuxième et quatrième mercredis de chaque mois pendant la durée de l'année universitaire (de novembre à fin juin), à 17 h dans l'amphithéâtre du Laboratoire de Chimie physique de la Faculté des Sciences, 11, rue Pierre-Curie, à Paris. Les communications y sont toujours suivies de discussions. Il est fait appel pour des conférences à des savants de province et de l'étranger.

La Société possède une section méditerranéenne qui tient séance alternativement à Marseille et à Montpellier.

Admission. — Pour être nommé membre de la Société, il faut être présenté par deux de ses membres; l'élection a lieu dans la séance qui suit celle de la présentation.

Les demandes d'adhésion et la correspondance intéressant la Société doivent être adressées au Secrétaire Général, 10, rue Vauquelin, Paris, 5e.

Printed in France